

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Recubrimientos multifuncionales anti-hielo para componentes
que operan en condiciones ambientales severas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

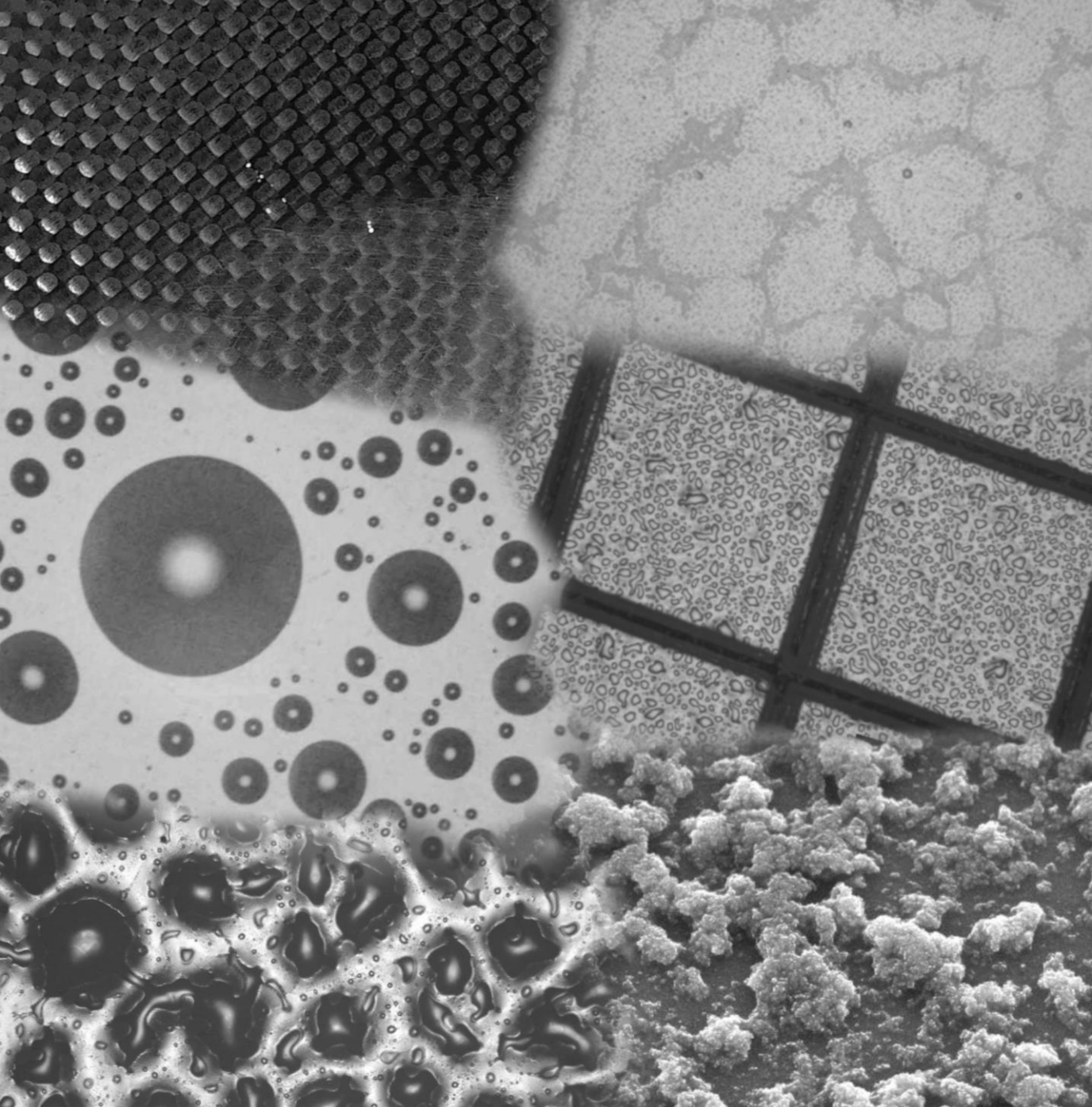
Francisco Carreño Puertas

Directores

Noemí Carmona Tejero
María Rodríguez Gude

Madrid

© Francisco Carreño Puertas, 2020



Recubrimientos multifuncionales antihielo para componentes que operan en condiciones ambientales severas

Facultad de Ciencias Físicas
Dpto. Física de Materiales

Francisco Carreño Puertas

Dirigida por: Dra. Noemí Carmona Tejero y Dra. María Rodríguez Gude



Recubrimientos multifuncionales anti-hielo para componentes que operan en condiciones ambientales severas



Francisco Carreño Puertas

Departamento de Física de Materiales
Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de:

Noemí Carmona Tejero
María Rodríguez Gude

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor

Mayo 2020

Agradecimientos

Como sin duda ocurre con los proyectos que conllevan la friolera de 5 años de dedicación (o 6, según como los cuentes), este dato habitualmente no refleja la magnitud del esfuerzo que ha implicado llevarlo a cabo. Pero, si se incluye que desde que empezó este trabajo de tesis doctoral he cambiado de casa 2 veces, tengo 2 muelas del juicio más, he sido vocal, secretario y presidente de una asociación universitaria, ha cambiado mi estado civil (más o menos) y que he vivido una pandemia a escala global... Pues seguramente tampoco sirva para ser conscientes del trabajo que hay detrás, pero sí que permite atisbar lo mucho que he podido crecer como persona a lo largo de todo este tiempo.

Y este incierto fenómeno (el de la madurez) no podría ser posible sin un nutrido grupo de personas de las que aprender. Sin las cuales evidentemente este documento no existiría y a las que debo mi gratitud por muchos años.

Gracias...

A la Universidad Complutense de Madrid (UCM) y la Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de los Materiales Compuestos (FIDAMC). Instituciones que han permitido el desarrollo de este trabajo y cuya “co”existencia ha marcado este trabajo desde el principio, enriqueciéndolo y enriqueciéndome.

A Noemí Carmona y a María Rodríguez, mis directoras, por su guía y su comprensión en estos años. Me llevo muchas lecciones (como la importancia de recuadrar las gráficas, de leerse las instrucciones antes de hacer las cosas o que gotele no es una palabra técnica) y me quedo con el gran ejemplo que me habéis dado de cómo afrontar satisfactoriamente un proyecto complejo y cambiante.

A Óscar Rodríguez y Silvia Calvo, mis “jefes”, por su entereza y predisposición “casi-maternal” a ayudar a todos los que acudimos en su auxilio. De vosotros he aprendido a explorar la flexibilidad de los “*deadlines*” (tanto para bien como para mal).

A Julio Mora y Paloma García, del Instituto Nacional de Técnicas Aeronáuticas por toda su ayuda a la hora de preparar los ensayos en el *Icing Wind Tunnel*. Y a Paco Redondo (AIRBUS) por presentarnos y por tener siempre hueco en su agenda para ilustrarnos cual es el camino a seguir.

A las *Chicas del Laboratorio* de FIDAMC, pasadas y presentes [Vane, Mary, Noelia, Carla, Vero, Marga, Ingrid...] por dejarme ser una más y por ser, día tras día, una fuente de inagotable energía positiva. Bueno, y a los *chicos del laboratorio* [Carolo, Rodri, El Niño y Mikel] también.

A los doctorandos de “un bando”... A Sergio por ser un *hooligan del humor* y por el “honor de haberle dirigido la tesis”. A “La Zamorana” por los cotilleos, por sus sabios consejos de persona emocionalmente funcional y ese humor tan ácido que tiene. A Diego por las charlas, por su gran corazón y por sumarse incondicionalmente a todas las movidas que le propongo: las cervezas, el rol, las *party-LAN*... ¿Y lo que nos divertimos?

A todos los doctorandos “del otro bando” y en especial... Al Dr. Jesu (esta “s” también me la como) por acogerme en el grupo y sus siempre necesarios *¿Cómo estás?* A la Dra. Princesa Paloma por su alegría contagiosa y sus ganas incombustibles de pasarlo bien a la hora que sea. Sin olvidar a sus esbirros Zipi y Zape [aka. Antonio y Jaime] con los que disfrutamos de largas y extenuantes (post-)carreras por La Latina y Lavapiés.

Y no puede faltar una mención especial a Carlos Romero, el técnico más dicharachero. No cambies nunca. Porque siempre habrá jóvenes (e incautos) doctorandos necesitados de tu buen humor, de tus consejos y de tus *chapucillas*.

Pero no todo han sido *co-workers* en estos años. En la UCM pude conocer la asociación Relatividad. De donde me llevo un carné lleno de sellos, muchas (MUCHÍSIMAS) horas de juego e incontables buenos momentos con los que empezaron siendo *solo socios* pero han acabado siendo *grandes amigos*, solo porque yo se lo pedí... Gracias Eugenio por tu amistad sin complejos, por las 300 horas de MYTH (registradas) y por otras tantas de “turras”, de comidas y cenas en casa, de juegos... incluyendo FoL, aunque me enfades. Gracias Noe por ser tan noble y tan sinvergüenza (Y por MUCHAS cosas más). Gracias Manu por ser un mago del mundo real (Con su *Bolsa de contención* llena de cervezas). A ti y a ‘Rurru’ solo os digo: Carne III. The Dream. Hasta la próxima partida.

Y a muchos “Rolateros” más [Paco, Fresi, Alicia, Gonzalillo... no podría nombraros a todos] vuestra amistad ha sido la “espita” por la que liberar la presión.

Aunque no sería justo agradecer solo a los que han estado estos 5 años (o 6), porque ha habido quienes están y estuvieron ahí desde mucho antes del principio. Gracias a los profesores de la UAL que me ayudasteis a explotar mis capacidades [Mati, Luís, Ramiro, Loli...].

Gracias Mari Luz por tu ejemplo y por haber procurado que no me lleve ningún susto desde que compartíamos habitación en los 90s.

Gracias abuelos por vuestro cariño y por el suministro periódico de *fritá y bolas* que han evitado que muera de inanición en “Los Madriles” (Puede que no haya sido para tanto, pero no dejéis de mandarlas por si acaso).

Gracias Mamá y Papá por creer en mí, aunque a veces no nos entendamos. Por ayudarme a siquiera tener la posibilidad de soñar con llegar tan lejos y darme el valor que me sirvió de alas para irme a vivir a 600 kilómetros a seguir “creciendo”. Gracias.

Gracias Celia por ~~acompañarme~~ aguantarme en esta y en otras etapas de mi vida. Gracias por los ánimos, por las regañinas, por despertarme a mi hora casi a diario (a veces a besos, a veces a gritos), por no haberme mandado alguna vez a la... y también por las veces que si lo has hecho. Por todo tu apoyo y por todos tus cuidados. Sin ellos, no solo no existiría este libro, sino que toda mi vida sería muy distinta y, sin duda, peor. Gracias, gracias y gracias.

Y a “El Mundo de Beakman” por ser la semilla que lo empezó todo. Gracias.

Índice general

Resumen	V
----------------	----------

Abstract	VII
-----------------	------------

Capítulo I. Introducción

1.1 La meteorología como problema	2
1.2 Comportamiento del agua sobre las superficies	6
1.3 Obtención de superficies hidrofóbicas y superhidrofóbicas	12
1.4 Relación entre superhidrofobicidad y hielofobicidad	14
1.5 Métodos de preparación de recubrimientos hielofóbicos	15
1.6 Objetivos	18
1.7 Bibliografía	18

Capítulo II. Técnicas Experimentales

2.1 Preparación de las superficies a partir de productos comerciales	28
2.1.1 Acondicionamiento del sustrato	29
2.1.2 Aplicación de la pintura	31
2.1.3 Modificaciones al proceso de pintado	32
2.2 Técnicas de Caracterización	34
2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36
2.2.3 Reología	37
2.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo mediante transformada de Fourier (FTIR)	38
2.2.5 Ángulo de Contacto (CA)	41
2.2.6 Perfilometría mecánica	44
2.2.7 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	46
2.2.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	47
2.2.9 Microscopía óptica	50
2.2.10 Corte enrejado	50

2.2.11	Adhesión de hielo	51
2.2.12	Túnel de viento engelante (IWT)	53
2.2.13	Resistencia a la erosión	54
2.3	Bibliografía	55

Capítulo III. Caracterización de la pintura comercial y sus precursores

3.1	Introducción	60
3.2	Espectroscopía infrarroja	61
3.3	Termogravimetría	67
3.4	Reología	69
3.5	Calorimetría	75
3.6	Bibliografía	82

Capítulo IV. Superficies superhidrofóbicas

4.1	Introducción	86
4.2	La pintura comercial	86
4.3	Adición de polidimetilsiloxano a la pintura comercial	88
4.3.1	Calorimetría y termogravimetría	90
4.3.2	Microscopía óptica y FTIR	91
4.3.3	Ángulo de contacto	93
4.4	Adición de partículas micrométricas	95
4.4.1	Microscopía electrónica y ángulo de contacto	95
4.5	Adición de partículas nanométricas funcionalizadas	97
4.5.1	Microscopía electrónica, AFM y rugosidad	98
4.5.2	Ángulo de contacto	101
4.6	Bibliografía	105

Capítulo V. Recubrimientos hielofóbicos

5.1	Introducción	110
5.2	Diseño de un método de caracterización apropiado	112
5.3	Carácter hielofóbico de las superficies	115
5.4	El proceso Sol-Gel	116
5.4.1	La influencia de la rugosidad	119
5.5	Durabilidad de los recubrimientos	124

5.5.1	Adhesión a sustrato	124
5.5.2	Resistencia a erosión y reparabilidad	125
5.5.3	Fatiga del comportamiento hielofóbico	129
5.6	Experimentos en condiciones realistas	135
5.7	Bibliografía	141
 Capítulo VI. Conclusiones y Trabajo futuro		
6.1	Determinación de las propiedades del sistema de partida	148
6.2	Preparación de superficies hidrofóbicas y superhidrofóbicas	148
6.3	Preparación de superficies hielofóbicas	150
6.4	Caracterización del desempeño frente a condiciones adversas	151
6.5	Trabajo futuro	152
 Anexos		
A1.	Índice de Figuras	155
A2.	Contribuciones y Publicaciones	163

Recubrimientos multifuncionales antihielo para componentes que operan en condiciones ambientales severas

Resumen

La acumulación de hielo sobre diferentes estructuras supone un riesgo para el correcto desempeño de las mismas, así como para la seguridad de sus usuarios y operarios. Es por ello que, en la actualidad, muchas de estas estructuras cuentan con dispositivos o procedimientos de operación capaces de combatir de manera eficaz la presencia del hielo sobre las mismas. Son, sin embargo, los costes asociados a la manufactura, mantenimiento y puesta en marcha de estos dispositivos activos, los que ponen de manifiesto, cada vez más, el interés en el desarrollo de sistemas pasivos.

Los recubrimientos con propiedades superhidrofóbicas o hielófobicas se presentan como un método interesante para combatir la acumulación de hielo sobre diferentes estructuras. En el presente trabajo se exponen nuevos métodos de preparación de dichos recubrimientos. Procedimientos que parten de la modificación de los sistemas actuales de pintado, por lo que son baratos de implementar, fáciles de escalar y evitan el uso de sustancias fluoradas, lo que permite que sean menos perjudiciales para el medio ambiente. Características, todas ellas, industrialmente interesantes.

Formular soluciones a partir de materiales y procedimientos ya en uso, ha requerido, como primera parte de este proyecto, de un exhaustivo estudio del sistema de partida escogido: un recubrimiento comercial de base poliuretano de la marca Mankiewicz, de uso muy extendido en las industrias aeronáutica y eólica. Este estudio ha sido llevado a cabo mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y reología. Y ha arrojado luz sobre los procesos de reacción de sus componentes, así como de la evolución de algunas propiedades físicas de la mezcla, como es el aumento de la viscosidad a lo largo de dicha transformación desde una mezcla líquida hasta un sólido.

En la segunda parte de este trabajo, se ha tratado de incorporar el carácter superhidrofóbico a una superficie del material mencionado. Lo que permitiría mejorar su capacidad para evacuar el agua líquida antes de que esta pudiera llegar a

congelarse. La preparación de dichas superficies hidrofóbicas y superhidrofóbicas se ha efectuado, primero, mediante la incorporación a la mezcla precursora de alquil-siloxanos, aditivos apolares y poco polarizables, capaces de reducir las interacciones del material con las moléculas de agua. Sin embargo, aunque se detectó un aumento de la hidrofobicidad a través del análisis del ángulo de contacto (WCA), este aumento era del todo insuficiente para permitir un desplazamiento sin fricción del agua líquida por la superficie.

Posteriormente, se trató de imprimir rugosidad a la superficie pulverizando nanopartículas de sílice sobre la matriz polimérica parcialmente curada con el objetivo de ubicarlas en su superficie. Dichas partículas, a su vez debían estar funcionalizadas, para no perder el comportamiento hidrófobo del material expuesto, alcanzando de este modo el carácter superhidrofóbico.

Como estrategia alternativa, se llevó a cabo también la preparación de superficies hielofóbicas, capaces de reducir la adhesión del hielo formado sobre estas, lo que facilitaría su eliminación. En este caso, ha sido necesario, a su vez, el desarrollo y puesta a punto de un sistema de medida de la adhesión del hielo a las superficies preparadas; consistente en un útil refrigerado que se acoplaba a una máquina de ensayos universal con la que se practicaron ensayos de cizalladura a bloques de hielo previamente crecidos sobre superficies de los diferentes materiales.

Con este dispositivo ha sido posible determinar que, aquellas superficies preparadas aplicando el método sol-gel para crear una capa heterogénea de protuberancias sólidas sobre una película de pintura aditivada con polidimetilsiloxano, mostraban una reducción de la adhesión del hielo formado sobre la superficie superior al 80%. Alcanzando, algunas, valores inferiores a 100 kPa, el límite establecido para catalogar a una superficie como hielofóbica según la literatura científica.

Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio de durabilidad sometiendo las muestras a más de 100 ensayos consecutivos de adhesión de hielo, así como diversos ensayos relacionados con el estudio del desempeño de estos recubrimientos industriales, uno de ellos en condiciones realistas en un túnel de viento engelante (IWT).

Multifunctional anti-ice coatings for components operating in severe environmental conditions

Abstract

The accumulation of ice over different structures poses a risk for their correct performance, as well as for the safety of their users and operators. That is why, at the moment, many of these structures present devices or operating procedures capable of effectively fight against the presence of ice. However, the costs associated with the manufacture, maintenance and start-up of these active devices reveal the interest in the development of cheaper passive systems.

Coatings with superhydrophobic or ice-phobic properties are presented in the scientific literature as an interesting method to avoid the accumulation of ice on different structures. In the present work, new methods of preparation of said coatings are exposed. Procedures that start from the modification of current coating systems, so they are cheap to implement, easy to scale and avoid the use of fluorinated substances, which allows them to be less harmful to the environment. Features, all of them industrially interesting.

To present solutions from materials and procedures already in use has required, as the first part of this project, an exhaustive study of the chosen system: a commercial polyurethane-based coating from Mankiewicz brand, widely used in aeronautics and wind power industry. This study has been carried out using infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and rheology. And it has shed light on the reaction processes of its components, as well as the evolution of some physical properties of the mixture, such as the increase in viscosity during said transformation from a liquid mixture to a solid.

In the second part of this work, an attempt has been made to incorporate the superhydrophobic character to a surface of the mentioned material. Which would improve its ability to evacuate liquid water before it could freeze. The preparation of said hydrophobic and superhydrophobic surfaces has been carried out, first, by incorporating alkyl-siloxanes into the precursor mixture, nonpolar and poorly

polarizable additives, capable of reducing the material's interactions with water molecules. However, although an increase in hydrophobicity was detected through contact angle analysis (WCA), this increase was entirely insufficient to allow frictionless movement of liquid water across the surface.

Subsequently, we tried to increase the surface's roughness by spraying silica nanoparticles on the partially cured polymeric matrix in order to locate them on its surface. Said particles, in turn, had to be functionalized, so the hydrophobic behavior of the exposed material wasn't lost, thus reaching the superhydrophobic character.

As an alternative strategy, the preparation of ice-phobic surfaces was also carried out, capable of reducing the adhesion of the ice formed on them, which would facilitate its elimination. In this case, in addition, it has been necessary to develop and fine-tune a system for measuring the adhesion of ice to prepared surfaces. Consisting of a refrigerated tool that was coupled to a universal testing machine to perform shear tests on blocks of ice previously grown over surfaces of different materials.

With this device it has been possible to determine that those surfaces prepared by applying the sol-gel method to create a heterogeneous layer of solid protrusions on a film of polydimethylsiloxane-loaded paint, showed a reduction of the adhesion of the ice formed on the surface greater than 80%. Some of them even reaching values lower than 100 kPa, the limit established to classify a surface as ice-phobic according to scientific literature.

Likewise, a durability study has been carried out by subjecting the best performing samples to more than 100 consecutive ice adhesion tests, as well as various tests related to the study of the performance of these industrial coatings, one of them under realistic conditions, in a icing wind tunnel (IWT).

Capítulo I

Introducción

La natural formación y acumulación de hielo sobre diferentes estructuras supone un riesgo para los intereses económicos de diversos sectores industriales, así como para la vida de operarios y usuarios de dichas estructuras. En el presente capítulo se exponen algunas estrategias y procedimientos empleados, o en desarrollo, para combatir este fenómeno, así como algunos de los inconvenientes que presentan.

I.I.La meteorología como problema

La atmósfera de la Tierra contiene un 0,0009% del agua de nuestro planeta. Y la práctica totalidad de ese agua se encuentra en la capa más baja de la atmósfera, la Troposfera, que abarca desde la superficie terrestre hasta unos 10 o 12 km de altura, dependiendo de la latitud. Y es en esta capa inferior donde ocurren todos los fenómenos meteorológicos [1].

Desde su formación, hace millones de años, la atmósfera produce precipitaciones de diferente tipo, debido a la presencia de agua, pero también a las corrientes de aire frío o cálido que la recorren. Estando determinadas principalmente por la velocidad a la que tiene lugar la condensación y la cantidad de agua disponible. Así, por ejemplo, cuando una masa de aire cálido y húmedo llega a una zona más fría, se produce la condensación de dicha humedad, lo que provoca la aparición de las gotas de agua que finalmente precipitan. Pudiendo, en función de la temperatura y la presión, producir condensaciones de muy diferente morfología, por ejemplo: desde el rocío sobre alguna superficie sólida, brumas y nieblas en lugares muy húmedos y con poca circulación de aire, hasta chubascos torrenciales.

Aunque estas precipitaciones no solo tienen lugar en forma de agua líquida. Si el clima es lo suficientemente frío, dichas gotas condensadas pueden llegar a congelarse, o la humedad depositarse directamente como cristales de hielo, produciendo precipitaciones en forma de granizo o nieve, o escarcha sobre una superficie. Por ello, en función de la estación del año, la latitud, longitud y altitud, este tipo de fenómenos meteorológicos engelantes (llamados así por su capacidad para producir hielo) pueden convertirse en algo habitual.

A pesar de lo entrañable de una escena nevada, la formación de hielo, su adhesión y acumulación excesiva en estructuras expuestas a las condiciones climáticas es un problema en regiones de clima frío. Al año se reportan gran cantidad de incidencias debido a la acumulación de hielo en varios sectores de la industria, como la generación de energía eólica [2-4], el transporte y la distribución de electricidad [5,6], la industria aeronáutica o las redes de telecomunicaciones.

En Estados Unidos, la Junta Nacional de Seguridad del Transporte ha clasificado la mejora de la seguridad de la aviación como uno de los requisitos más demandados [7]. Y la Unión Europea tiene como objetivo tener el espacio aéreo más seguro del mundo antes del año 2050. Con este fin, el plan pretende, entre otras medidas, reducir los riesgos involucrados durante el vuelo en condiciones ambientales severas [8]. La formación de hielo en la superficie de los aviones, en concreto, es una de las principales causas de accidentes de aterrizaje, especialmente en aeroplanos y aviones pequeños [9,10], aunque no de forma exclusiva: el 24 de Julio de 2014, el vuelo 5017 de Air Algérie, un avión McDonnell Douglas MD-83 con 116 personas a bordo, entraba en pérdida (*stall*) y se precipitaba al vacío a causa del hielo sobre su estructura [11].

La retirada o descongelación activa del hielo ha demostrado ser la forma más confiable de luchar contra la acumulación de hielo. Hoy en día, casi cualquier avión incluye uno o más sistemas activos de deshielo [12], por ejemplo: las mantas electrotérmicas, las zapatas neumáticas o las purgas de aire caliente del motor (Figuras 1.1 y 1.2). Y no es raro encontrar sistemas similares en otras estructuras, como los aerogeneradores [4]. Sin olvidar la aplicación manual de descongelantes sobre los aviones cuando se encuentran en tierra por el personal de los aeropuertos.

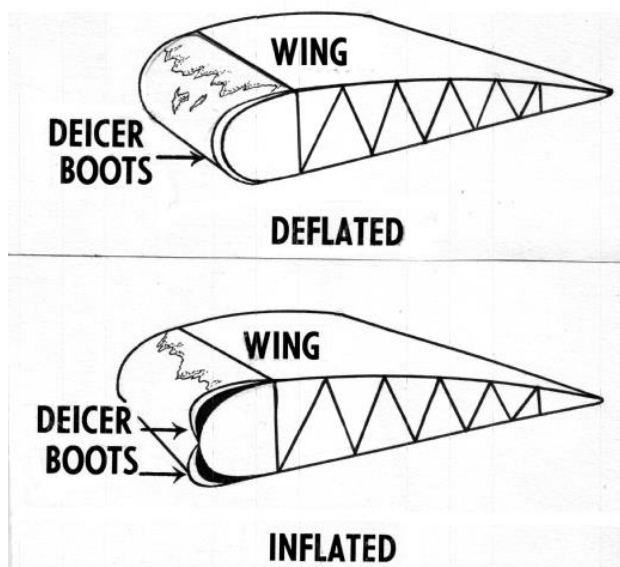


Figura 1.1. Esquema del funcionamiento de las zapatas neumáticas o antihielo (De-icer boots).
Imagen de dominio público.

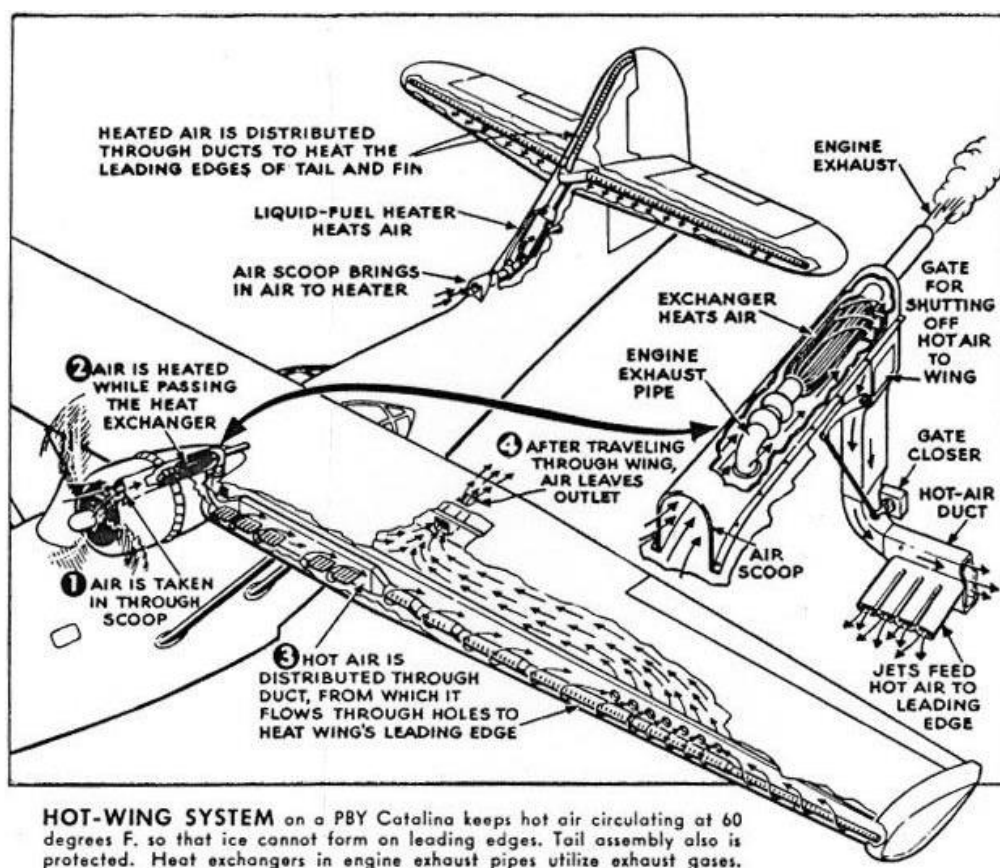


Figura 1.2. Esquema de los componentes y funcionamiento del sistema de sangrado de aire caliente de un aeroplano PBX-5A Catalina. [12].

Sin embargo, se denominan sistemas activos pues requieren de un proceso de activación, ya sea manual o automático. Es decir, no están en funcionamiento de forma permanente, por lo que, si no se activan cuando son necesarios, se producen accidentes como el del vuelo 5017. Además, estos sistemas presentan la necesidad de consumir algún tipo de recurso para hacer posible su funcionamiento (energía eléctrica, aire caliente procedente del motor, alguna sustancia anticongelante, etc.), lo que explica por qué no se les hace funcionar de manera continua: entre otras cosas para evitar agotar el recurso pertinente.

Estos sistemas activos, aunque eficaces, agregan peso y complejidad al vehículo, por lo que existe un creciente interés en desarrollar un sistema anticongelante pasivo confiable.

La principal estrategia propuesta consiste en el uso de recubrimientos que eviten la acumulación de hielo o faciliten su eliminación, permitiendo así aviones más livianos, que consumirían menor cantidad de combustible y que, por ende, emitirían menores cantidades de CO₂ a la atmósfera. Por esta razón, en las últimas décadas, se han hecho muchos esfuerzos para comprender los procesos de formación y acumulación de hielo sobre diferentes superficies así como las diferentes formas de evitar que se produzca [13–21] (Figura 1.3).

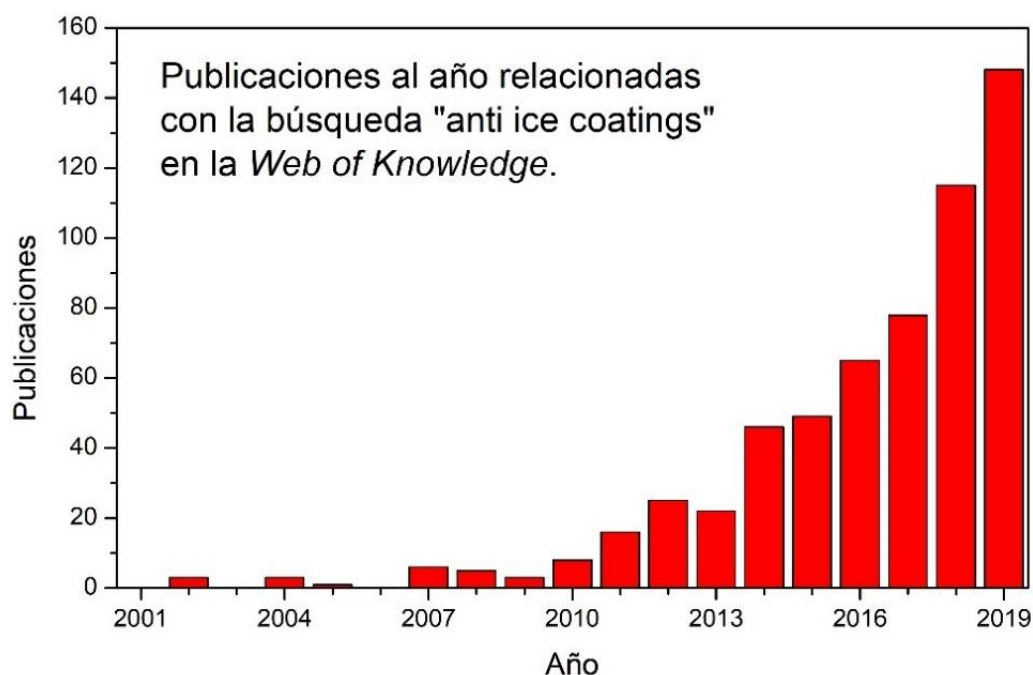


Figura 1.3. Evolución del número de publicaciones entre 2002 y 2020 para el tema "anti ice coatings". Búsqueda realizada en la 'Web of Knowledge' el 1 de marzo de 2020.

El enfoque más habitual para lograr un comportamiento antihielo pasivo consiste en conseguir una superficie con comportamiento altamente repelente al agua [20]: capaz de evacuar todo el líquido que alcance dicha superficie rápidamente, para reducir así la cantidad de agua presente y, por tanto, la cantidad de hielo que puede formarse sobre ella. Tal y como ocurre en el llamado Efecto Loto (*Lotus Effect*) o comportamiento superhidrofóbico.

1.2. Comportamiento del agua sobre las superficies

La distinción entre una superficie hidrófoba (que repele al agua) e hidrófila (que tiene afinidad por el agua) comienza a plantearse a principios del siglo XIX. En el año 1805, el físico Thomas Young propone un modelo sencillo (Ecuación 1.1, Figura 1.4 y Figura 1.5a) para explicar los fenómenos implicados en el mojado de una gota de agua sobre una superficie plana, homogénea e inerte [22]. Este modelo se basa en el equilibrio de las energías interfaciales de los medios involucrados y de la que se desprende la siguiente ecuación:

$$\frac{(\gamma_{\text{Sólido-Gas}} - \gamma_{\text{Sólido-Líquido}})}{\gamma_{\text{Líquido-Gas}}} = \cos \theta_c \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

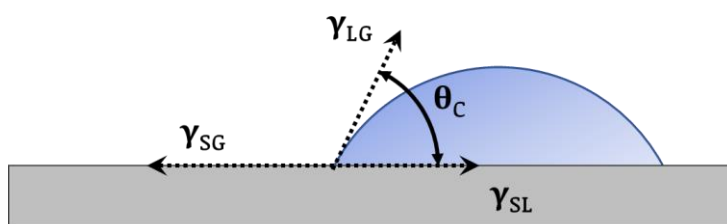


Figura 1.4. Diagrama de una gota depositada sobre una superficie sólida horizontal. γ_{SG} , γ_{LG} y γ_{SL} representan las energías de las intercaras presentes en el sistema.

Teniendo en cuenta que las energías interfaciales o tensiones superficiales de las distintas intercaras presentes siempre son magnitudes positivas por definición, se deduce que la relación $\gamma_{\text{Sólido-Gas}} - \gamma_{\text{Sólido-Líquido}}$ determinará el signo del cociente, y, por lo tanto, si el valor de θ es mayor o menor de 90° . Pudiendo establecer entonces la siguiente clasificación:

- **Superficies hidrofílicas:** ($\gamma_{\text{Sólido-Gas}} > \gamma_{\text{Sólido-Líquido}}$)

Aquellas en las que el ángulo de contacto de una gota de agua con la superficie (WCA, *water contact angle*) es inferior a 90° .

- **Superficies hidrofóbicas:** ($\gamma_{\text{Sólido-Gas}} < \gamma_{\text{Sólido-Líquido}}$)

Aquellas en las que el WCA es superior a 90° . Donde, a su vez, se encuentra el subgrupo de las **superficies superhidrofóbicas:** En las que el WCA es superior a 150° además de presentar muy baja histéresis del WCA, lo que en términos cualitativos conlleva que las gotas ruedan sin fricción por su superficie.

Este modelo de Young ayudó a comprender la naturaleza de la interacción gota-sustrato, que es una manifestación macroscópica de las interacciones entre las moléculas del líquido consigo mismas y con las moléculas que componen la superficie del sólido. Sin embargo, se quedó rápidamente obsoleto, debido a que no era capaz de predecir correctamente el ángulo de contacto para superficies con ángulos extremos muy alejados de 90°.

Pues no era capaz de explicar el comportamiento de las superficies superhidrofílicas ($\theta < 5^\circ$) o las superhidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$), que ya se conocían por algunos ejemplos de la naturaleza, como los pétalos de rosa o la flor de loto [23] (de ahí que a este fenómeno se le conozca también como “Efecto Loto”), así como las alas de algunos insectos [24].

Las energías interfaciales de estas superficies, por sí solas, no justificaban estos ángulos tan extremos.

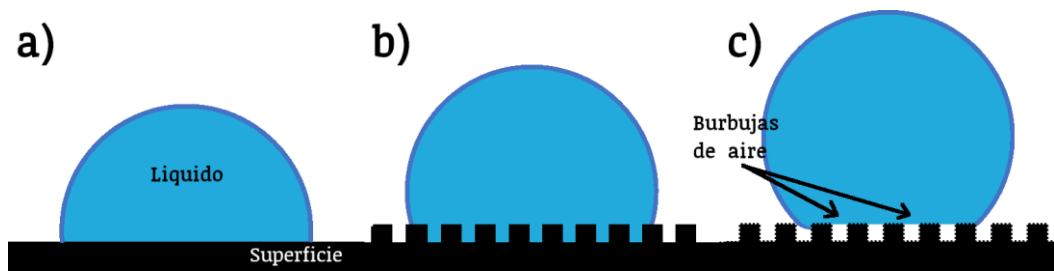
La causa de esto era la sencillez del modelo, que no tenía en cuenta ni siquiera la rugosidad inherente a cualquier sólido real, que en raras ocasiones se puede considerar atómicamente plano. En 1936, Robert N. Wenzel [25] propone otro modelo ligeramente diferente (Ecuación 1.2 y Figura 1.5.b.) que sí toma en consideración esta rugosidad:

$$\frac{(\gamma_{\text{Sólido-Gas}} - \gamma_{\text{Sólido-Líquido}})}{\gamma_{\text{Líquido-Gas}}} \cdot R = \cos \theta_w \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Donde R es un factor corrector basado en la rugosidad de la superficie, definido como:

$$R = \frac{\text{Area específica}}{\text{Area proyectada u observable}} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Esta definición supone que R siempre es mayor o igual a 1 y, por lo tanto, que la rugosidad potenciará el carácter hidrófilo o hidrófobo del material de la superficie, pues aumentará el valor absoluto del cociente sin alterar el signo positivo o negativo del numerador que, como ya se ha comentado, define la naturaleza de la interacción.



*Figura 1.5. Representación de los distintos modelos de mojado:
a) modelo de Young, b) modelo de Wenzel, c) modelo de Cassie-Baxter.*

Sin embargo, este modelo de Wenzel sólo fue capaz de mejorar al anterior únicamente en el caso de las superficies hidrofílicas, pues para las superficies superhidrofóbicas los ángulos predichos siempre eran inferiores a los medidos experimentalmente.

Y fue por esta razón por la que se hizo necesario un nuevo modelo, esta vez propuesto en 1944 por Cassie y Baxter [26,27] (Figura 1.5.c.). Este modelo propone que el fenómeno de la superhidrofobicidad es el resultado de la presencia de burbujas de aire bajo la gota, de forma parecida a como ocurre en el efecto Leidenfrost: fenómeno conocido desde finales del siglo XVIII, que se produce cuando se deposita un líquido sobre una superficie caliente a una temperatura significativamente superior a la de ebullición del líquido (Figura 1.6), por el cual, aparece una capa de vapor del líquido entre el sólido y el propio líquido [28,29].

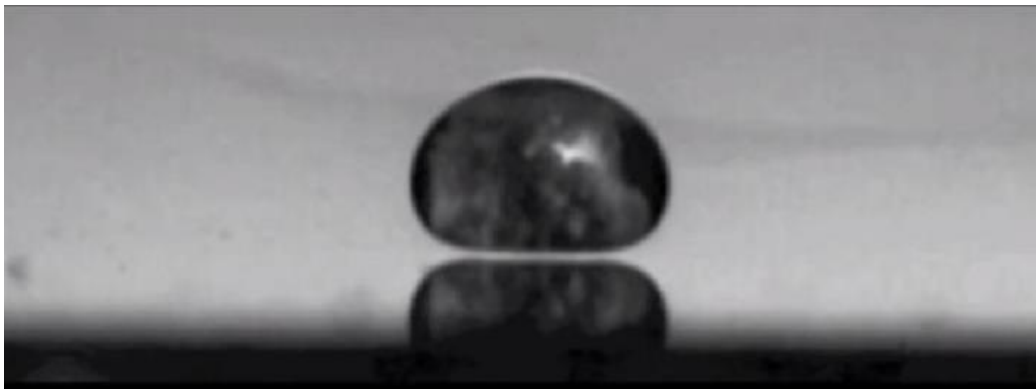


Figura 1.6. Gota de oxígeno líquido levitando sobre una superficie a temperatura ambiente mostrando el efecto Leidenfrost. Fotograma extraído de [30].

Para el caso de la superhidrofobicidad, la capa de aire quedaría contenida en las rugosidades de la superficie, como consecuencia de la incapacidad del líquido para penetrar del todo dentro de ellas.

Esto sucedería en aquellas superficies que, estando compuestas de un material hidrófobo de forma inherente, cuentan a su vez con un área específica muy elevada. De manera que, para mantener la superficie de contacto líquido-sólido en la extensión correspondiente, el líquido penetra sólo parcialmente en las rugosidades de la superficie y la gota queda parcialmente suspendida. Esto da lugar a la aparición de las mencionadas bolsas o burbujas de aire, como quedaría demostrado tras el estudio exhaustivo del fenómeno de la superhidrofobicidad en sustratos de origen vegetal por primera vez en el año 1964 [31] y la posterior visualización de su topografía mediante microscopía electrónica en 1977 [32] (Figura 1.7).

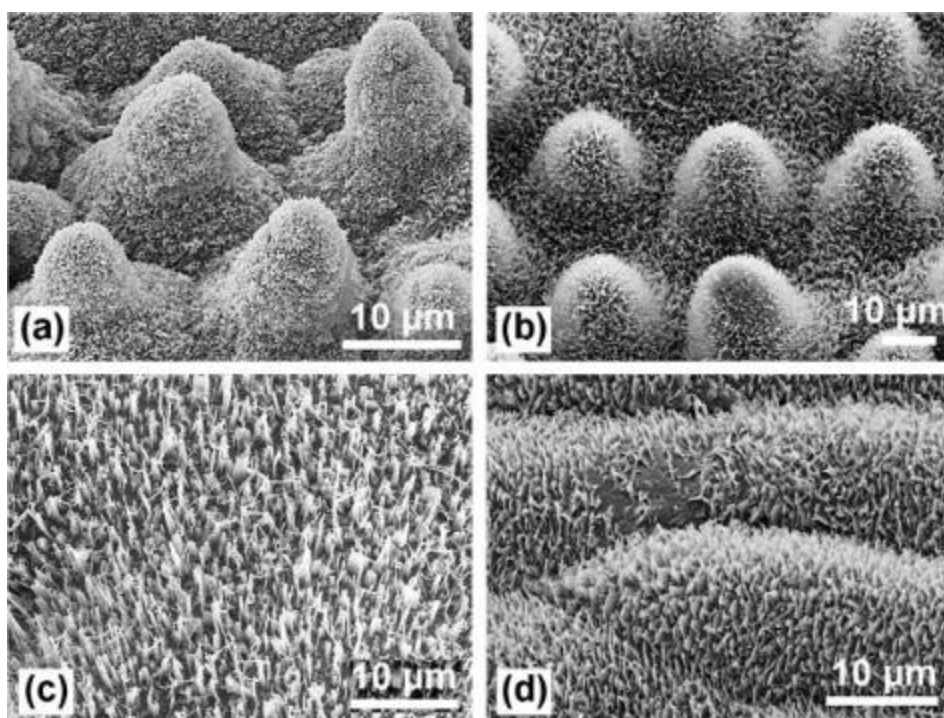


Figura 1.7. Micrografías electrónicas de la superficie de las hojas de varias plantas: (a) *Nelumbo nucifera* (Flor de Loto); (b) *Euphorbia myrsinites*; (c) *Brassica oleracea*; (d) *Yucca filamentosa*.

Imagen extraída de [33].

Con la aparición de estas burbujas, ya no es una sino dos las sustancias sobre las que es depositada una gota de agua, por lo que es necesario plantear una nueva expresión que represente que una fracción de la superficie de la gota se “apoya” sobre esas burbujas y no sobre el material sólido. Se define el ángulo de contacto “real” como la media ponderada de los ángulos de ambas intercaras (Ecuación 1.4).

$$\cos \theta_{CB} = \varphi \cdot R \cdot \cos \theta_C + (1 - \varphi) \cdot \cos \theta_{aire} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

Donde φ representa la fracción expresada en tanto por uno del área bajo la gota que está en contacto con el sólido y, por eliminación, $1-\varphi$ representa el área bajo la gota que solo está en contacto con el aire de las burbujas, también en tanto por uno. Si se tiene en cuenta que $\cos \theta_{aire} = 1$, es posible reorganizar la expresión (Ecuación 1.5):

$$\cos \theta_{CB} = \varphi \cdot (R \cdot \cos \theta_C + 1) - 1$$

O bien

(Ecuación 1.5)

$$\cos \theta_{CB} = \varphi \cdot \left(R \cdot \frac{(\gamma_{Sólido-Gas} - \gamma_{Sólido-Líquido})}{\gamma_{Líquido-Gas}} + 1 \right) - 1$$

Si bien este modelo también puede llegar a pecar de simplista, al no tomar en cuenta otras consideraciones como las interacciones entre las moléculas de agua y la superficie o el gas circundante, o los efectos gravitatorios sobre el volumen de la gota, sí que permite explicar de manera aproximada cuáles son los requisitos necesarios para alcanzar la superhidrofobicidad.

En concreto, para presentar un comportamiento superhidrofóbico, una superficie necesitará unas propiedades fisicoquímicas que reduzcan todo lo posible la interacción de las moléculas de agua con las moléculas de la superficie del sólido. De modo que $\gamma_{Sólido-Líquido}$ sea lo mayor posible y que, por lo tanto, el cociente presente un valor “muy negativo”.

Y la otra propiedad, de mayor importancia si cabe que la primera, es la presencia de una rugosidad tan extrema que permita la aparición de las ya mencionadas bolsas de aire. Entendiendo como extrema, una rugosidad en la escala nanométrica cuya área específica sea muy elevada.

Y todo lo anterior se relaciona a través de la ecuación de Young-Dupré (Ecuación 1.6) [34] con los sistemas de eliminación de agua/hielo. La cual establece, a partir de la cantidad de energía libre asociada a la intercara sólido-líquido, el valor de la energía o esfuerzo de adhesión (W_{ad}), que representa la energía necesaria para despegar una masa de agua de una superficie determinada. Por ello, efectivamente, será muy interesante plantear el uso de superficies con valores elevados ($>90^\circ$) de θ_c pues supondrán valores menores de W_{ad} .

$$W_{ad} = \gamma_{Líquido-Gas} \cdot (1 + \cos \theta_c) \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Aunque los procesos más habituales para la evacuación del agua suponen el desplazamiento de las gotas de agua por la superficie y no su separación vertical. Por lo que es más adecuado atender al esfuerzo de cizalla (W_{sh} , energía necesaria para desplazar una masa de agua sobre la superficie) en lugar de W_{ad} , que depende, por otro lado, de la diferencia entre los ángulos de avance y retroceso [35] (Ecuación 1.7).

$$W_{sh} = \frac{mg}{w} \sin \alpha = \gamma_{Líquido-Gas} \cdot (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Ambos ángulos se definen como los ángulos de contacto frontal y trasero de una gota de agua que se desplaza sobre una superficie (avance, θ_{adv} , y retroceso, θ_{rec} , respectivamente, Figura 1.8) tomando valores entorno al WCA en reposo. Y se relacionan directamente con el ángulo de deslizamiento (α) que es el ángulo mínimo de inclinación a partir del cual una gota se desliza sobre una superficie dada.

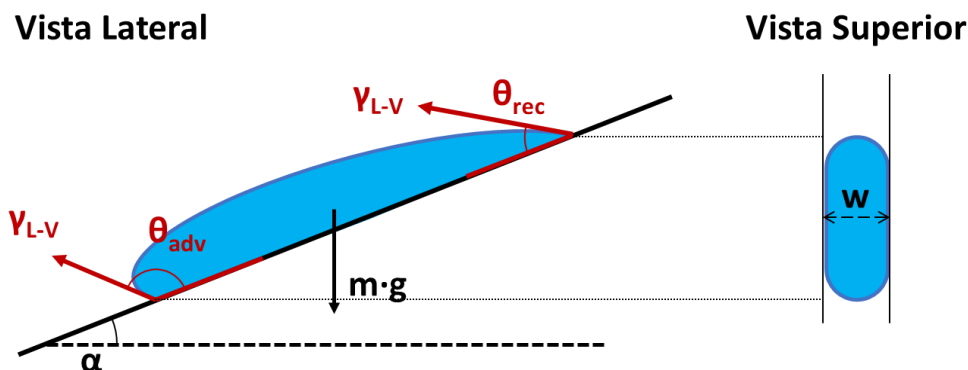


Figura 1.8. Diagrama de una gota de agua deslizándose por una superficie inclinada.

1.3. Obtención de superficies hidrofóbicas y superhidrofóbicas

Para la obtención de superficies superhidrofóbicas interesan, por tanto, los materiales apolares, poco polarizables y sin capacidad de establecer puentes de hidrógeno; como en el caso de las exudaciones cerúleas que se encuentran en la superficie de las hojas de las plantas superhidrofóbicas.

Es decir, primarán moléculas que carezcan de enlaces múltiples y heteroátomos con pares de electrones libres. Cabe señalar como excepción al Flúor, el cual, a pesar de tener 3 pares de electrones libres, es incapaz de compartarlos debido a su alta electronegatividad, y por ello tiene muy poca capacidad de formar puentes de hidrógeno. Y de ahí la plétora de sustancias perfluoradas en uso, como, por ejemplo, el Teflón [36], o diversos fluoro-alkil-silanos (FAS, Figura 1.9) como el FAS-17 [36–41] u otros fluoropolímeros [42–45], ya sea en forma de recubrimientos [46,47], como partículas sólidas incrustadas en otros materiales [48–50], o utilizando aditivos menos convencionales como los nanotubos de carbono [45].

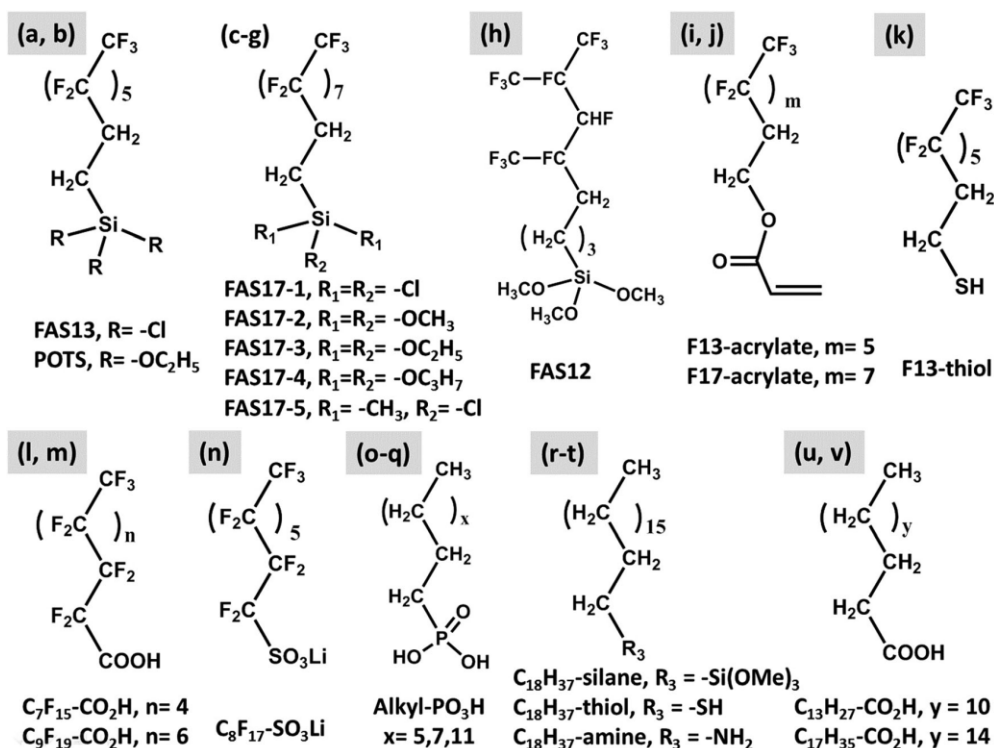


Figura 1.9. Representación de algunos de los FAS más empleados en la literatura.

Imagen extraída de [20].

Por otro lado, los procedimientos empleados en la obtención de la necesaria rugosidad en las escalas micrométrica y nanométrica varían enormemente. Y como ocurre con otros métodos de fabricación nanométrica, es posible clasificarlos entre aquellos del tipo de arriba-abajo (Top-Down) o los del tipo de abajo-arriba (Bottom-Up).

Los métodos Top-Down incluyen el ataque químico tanto en disolución (*Wet-etching*)[51–53], como en seco (*Dry-etching*)[54], la irradiación laser[55,56], o la nano indentación[57] sin ser los únicos. Estos métodos generan la rugosidad sobre el propio material, sin uniones o intercaras, evitando así los problemas que se pueden generar por falta de adhesión[58]. Aunque, en todos los casos, es necesario un segundo paso para adecuar el comportamiento de la superficie mediante su funcionalización; incorporando alguna molécula o radical con las propiedades necesarias, como los de la Figura 1.9. Así es posible alcanzar valores de WCA entorno a los 160° [52,55], y con valores de ángulo de deslizamiento de tan solo unos pocos grados [51].

Estas superficies presentan, en general, un desempeño duradero en el tiempo, pero son muy dependientes del sustrato sobre el que se aplican, pues los procesos para generar la rugosidad no son extensibles a todos los materiales y, de hecho, solo suelen ser compatibles con metales.

Por otro lado, los métodos de preparación de tipo Bottom-Up incluyen, entre otros, el recubrimiento por espray (*spray coating*)[59,60], por inmersión-extracción (*dip coating*)[61–63] o por centrifugación (*spin coating*)[64], así como el electro-hilado (*electrospinning*)[65]. Construyendo la micro- y nanorugosidad a partir de nanopartículas de materiales como el Teflón, que se encuentran insertadas en matrices poliméricas perfluoradas [44,66].

Habitualmente, son independientes del sustrato, pero presentan la posibilidad de delaminación, así como mucha menor resistencia mecánica. Debido fundamentalmente a la poca durabilidad que presentan las estructuras nanométricas, especialmente, cuando se han preparado a partir de elementos discretos.

1.4. Relación entre superhidrofobicidad y hielofobicidad

Aunque es frecuente encontrar algunos trabajos sobre las capacidades antihielo de algún recubrimiento superhidrofóbico, la relación entre las dos propiedades nombradas en el título de esta sección no es unívoca. Pues, como se discute extensamente en la literatura, no todas las superficies superhidrofóbicas han de ser, a su vez, hielofóbicas [18,67–69]. Asimismo, cabe señalar también la distinción entre las características hielofobicidad y antihielo. La primera se define como la facilidad para eliminar el hielo ya formado sobre una superficie y se relaciona con el esfuerzo de cizalla para el hielo (W_{sh}) a través de la tensión de adhesión ($\tau_{ice} < 150$ kPa para superficies hielofóbicas [70]), mientras que la segunda se refiere a la capacidad para evitar la formación de hielo.

Como exponen Kulinich y Farhadi [14,67,71–73], las superficies superhidrofóbicas presentan tres problemas de cara a enfrentar la problemática del hielo:

El primero es intrínseco a la rugosidad de este tipo de superficies, pues, aunque sean capaces de evacuar el agua rápidamente, antes o después algo de agua se congela sobre su superficie. Ese hielo formado queda “anclado” a la superficie, gracias a esas intrusiones de la superficie en el hielo (Figura 1.10, arriba). Por lo que en función de su rugosidad las superficies superhidrofóbicas difícilmente podrán ser hielofóbicas.

El segundo problema consiste en la insuficiente resistencia mecánica de muchas de estas superficies. El hielo formado entorno a las rugosidades, supone un agente erosivo extremo que, al ser arrancado, deteriora esa rugosidad. Lo que puede llevar en último término, a la pérdida de la capacidad superhidrofóbica.

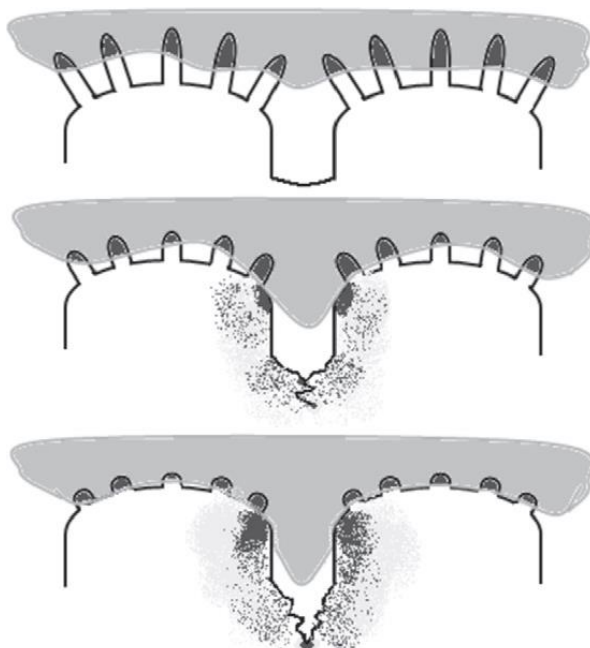


Figura 1.10. Representación de la evolución de la nano-rugosidad de una superficie tras subsecuentes procesos de formación y retirada del hielo.

El tercer problema se presenta especialmente en ambientes con valores de humedad relativa elevados, y se debe a que las superficies superhidrofóbicas favorecen el fenómeno de la condensación capilar. En dicho fenómeno el confinamiento en el interior del capilar deriva en un aumento de la presión de vapor que termina con la condensación del líquido y la formación del menisco en aquellas oquedades cuyo tamaño sea inferior al radio de Kelvin para dicho líquido [74]. Lo que a su vez resulta en que el agua condensada de este modo produzca un mojado tipo Wenzel, es decir, rellenando por completo las rugosidades y sin aire atrapado. El hielo producido a partir de gotas de agua en estas condiciones (también conocido como hielo Wenzel) estará fuertemente adherido a dichas superficies. Es decir, que, en ambientes con altos valores de humedad, las superficies superhidrofóbicas tampoco podrían ser antihielo.

1.5. Métodos de preparación de recubrimientos hielofóbicos

A pesar de esto, se han desarrollado métodos para la preparación de superficies hielofóbicas muy similares a los descritos para la preparación de superficies superhidrofóbicas [42,75]. Aunque, hasta donde hemos podido saber, ninguna de estas soluciones se aplica de forma exitosa en el ámbito industrial o comercial.

Por otra parte, también es posible encontrar en la literatura algunas propuestas de superficies exclusivamente antihielo que presentan una rugosidad muy reducida, especialmente en la escala nanométrica para evitar precisamente estos inconvenientes. Donde destacan las llamadas superficies porosas rellenas de líquidos deslizantes (*slippery liquid-infused porous surfaces*, SLIPS, Figura 1.11) [76–79].

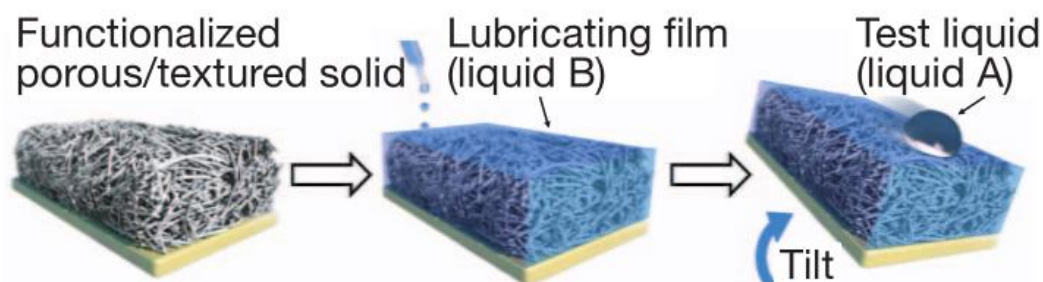


Figura 1.11. Esquema de una superficie hielofóbica tipo SLIPS. [79]

Aunque su nombre ya es bastante definitorio, las SLIPS consisten, en términos generales, en una matriz porosa de un material sólido, que ha sido empapada hasta llenarla por completo con un líquido muy compatible con el sólido, pero inmiscible con el agua para el caso de las superficies antihielo. Las gotas de agua depositadas sobre esta superficie, lo hacen realmente sobre la capa de líquido que recubre toda la estructura porosa, que hace las veces de lubricante. De este modo, se evita de manera tajante el problema de la condensación capilar (al encontrarse ya ocupada la rugosidad) y se obtienen superficies cubiertas de un líquido que actúa como lubricante, donde tanto las gotas de agua como el hielo pueden deslizarse sin fricción por la superficie. Convirtiéndose así, en unas magníficas superficies hielofóbicas. Aunque no se podría decir que son superhidrofóbicas, ya que no necesariamente presentan valores de ángulo de contacto muy elevados [79].

Sin embargo, las SLIPS presentan una desventaja determinante, que es la desaparición del líquido lubricante. Como consecuencia, por ejemplo, del uso intensivo o la evaporación. Lo cual termina por producir la pérdida de las propiedades del recubrimiento [80–82].

Así pues, otro de los mecanismos propuestos es la lubricación “en seco”. Preparando superficies que, si bien carecen de la rugosidad típica de las superficies superhidrofóbicas (al menos en la escala nanométrica), sí presentan grupos funcionales anteriormente descritos para dichas superficies (Figura 1.9). Al mismo tiempo se procura que el material bajo el hielo presente una flexibilidad considerablemente mayor que la de este. Todo esto facilita la formación de una grieta en la intercara a causa del diferente ratio de compresibilidad de ambos materiales ante un esfuerzo externo, que posteriormente se propagará y terminará separando ambas fases [70,83,84]. Además, una de las posibles ventajas que podrían presentar este tipo de superficies es la capacidad de ser autoreparables [85,86].

De entre esta plétora de métodos de fabricación surge el dilema de escoger el más ventajoso de ellos. Quedando descartadas desde el inicio aquellas técnicas incapaces de ser ejecutadas sobre grandes superficies de forma práctica o en una cantidad de tiempo asumible, como podrían ser la litografía o el *spin-coating*. Y donde el criterio de selección predilecto, desde un punto de vista de aplicación industrial, es el coste.

Todo cambio de procedimiento en un sector industrial tiene un coste “de oportunidad” o asimilación, derivado de modificar y/o adquirir el equipamiento necesario; así como formar al personal para las posibles nuevas tareas. Por lo que ante la necesidad de modificar la superficie de una estructura determinada para dotarla de una capa hielofóbica o antihielo, surge la cuestión de si ya son recubiertas de alguna manera estas superficies. Y, en caso afirmativo, si es factible modificar los procedimientos actualmente en uso, en lugar de implementar otros nuevos, por baratos que esos pudieran ser.

La respuesta es afirmativa en bastantes casos. Por ejemplo, tanto aviones y aeronaves como los aerogeneradores son cubiertos casi en exclusiva con pinturas comerciales a base de poliuretano, que ofrecen un revestimiento duradero y altamente resistente a las condiciones climáticas extremas (sol intenso, viento y lluvia); además de por cuestiones estéticas. Y la única forma en la que se lleva a cabo a día de hoy la aplicación de estas pinturas es mediante espray, empleando para ello pistolas de aire a presión.

Desde el punto de vista económico sería muy interesante, entonces, seguir usando este procedimiento de espray para aplicar los recubrimientos antihielo, en lugar de implementar nuevos y complejos procedimientos en las cadenas de montaje de estas estructuras, como podrían ser el *dip-coating* o el CVD. Por ello, una estrategia a seguir, al menos inicialmente, podría ser intentar modificar las pinturas y barnices ya existentes tratando de reproducir las propiedades de los recubrimientos anteriormente citados, pero con intención de seguir aplicándolos mediante pistola.

En caso de no lograr el objetivo mediante esta vía de la modificación, el siguiente paso lógico podría ser la implementación de algún nuevo recubrimiento, pintura o barniz que, aplicándose también mediante pistola de aire comprimido, sí presentase la propiedad deseada.

1.6. Objetivos

El presente proyecto se enmarca en el seno de la colaboración entre la Universidad Complutense de Madrid (UCM), más en concreto del departamento de Física de Materiales de esta universidad y, específicamente, el grupo de Física de superficies; junto con la Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de los Materiales Compuestos (FIDAMC).

FIDAMC es una fundación que desempeña la mayor parte de su actividad empresarial en el entorno del sector aeronáutico, en tareas que abarcan desde el desarrollo de nuevos materiales, procesos para la aplicación e implementación de piezas y estructuras contruidos con los mismos, hasta el control de calidad de todos esos productos y procesos. Tanto de forma interna como de manera externa, dando soporte a otras empresas: siendo el fabricante de aeronaves AIRBUS su principal cliente.

Por tanto, al ser conscientes ambas entidades de los problemas que presenta el hielo en varios sectores de la actividad industrial, se plantea como objetivo de esta colaboración FIDAMC – UCM el proporcionar un método sencillo de preparación de superficies a escala industrial con propiedades poco habituales como es la pagofobicidad o hielofobicidad, manteniendo a su vez los estándares propios del entorno aeronáutico.

Para ello se propone, como paso previo, la caracterización del sistema de partida, es decir, los materiales que componen las superficies actuales. Para poder establecer qué modificaciones a dichos materiales y procesos actualmente en uso permitirían incorporar los requerimientos de las superficies superhidrofóbicas o hielofóbicas. Donde la premisa de la minimización de costes justifica, a su vez, evitar el empleo de sustancias halogenadas o perfluoradas al ser, por lo general, más costosas, más peligrosas y menos sostenibles que sus análogos únicamente hidrogenados.

Finalmente se tratará de poner a prueba y caracterizar los recubrimientos preparados sometiénolos a diversos tests estandarizados, así como a otros diseñados *ex profeso* para evaluar la capacidad hielofóbica y otras cualidades propias de los recubrimientos comerciales.

I.7. Bibliografia

- [1] A. Martínez Arroyo, El agua en la atmósfera, Ciencia. (2007) 36–44.
- [2] C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, A. Amirfazli, Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems, Cold Reg. Sci. Technol. 67 (2011) 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.006>.
- [3] J.P. Singh, D.P. Singh, Delayed freezing of water droplet on silver nanocolumnar thin film, Appl. Phys. Lett. (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4811751>.
- [4] O. Parent, A. Ilinca, Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review, Cold Reg. Sci. Technol. 65 (2011) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.005>.
- [5] R. Menini, M. Farzaneh, Advanced icephobic coatings, J. Adhes. Sci. Technol. 25 (2011) 971–992. <https://doi.org/10.1163/016942410X533372>.
- [6] M. Farzaneh, Atmospheric icing of power networks, Springer u.a, Dordrecht ; Heidelberg u.a., 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8531-4>.
- [7] NTSB Press release on 1999-05-11, Natl. Transp. Saf. Board. (2001). https://www.nts.gov/news/press-releases/Pages/Update_on_NTSB_Investigation_into_Crash_of_American_Airlines_Flight_587.aspx.
- [8] Lifting off for safer aviation in Europe, CORDIS EU. (2017). <https://cordis.europa.eu/article/id/400222-lifting-off-for-safer-aviation-in-europe/en>.
- [9] S.D. Green, A study of U. S. inflight icing accidents and incidents, 1978 to 2002, Collect. Tech. Pap. - 44th AIAA Aerosp. Sci. Meet. 2 (2006) 1048–1073. <https://doi.org/10.2514/6.2006-82>.
- [10] U.S. Department of Transportation, Advisory Circular 91-74A, Pilot Guide to Flight in Icing Conditions, 2007.
- [11] Commision d'enquete sur les accidents et incidents d'aviation civile, Final Report: Accident on 24 July 2014 near Gossi (Mali) to the McDonnell Douglas DC-9-83 (MD-83) registered EC-LTV operated by Swiftair S.A., 2014.
- [12] Handbook of Erection and Maintenance Instructions - Catalina PBY-5 & PBY5-A, US ARMY, 1945.
- [13] A.J. Meuler, J.D. Smith, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Relationships between water wettability and ice adhesion, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2 (2010) 3100–3110. <https://doi.org/10.1021/am1006035>.
- [14] S.A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose, X.W. Du, Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?, Langmuir. 27 (2011) 25–29. <https://doi.org/10.1021/la104277q>.
- [15] V. Bahadur, L. Mishchenko, B. Hatton, J.A. Taylor, J. Aizenberg, T. Krupenkin, Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces, Langmuir. 27 (2011) 14143–14150.

- <https://doi.org/10.1021/la200816f>.
- [16] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4056–4060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.109>.
 - [17] P. Tourkine, M. Le Merrer, D. Quéré, Delayed freezing on water repellent materials, *Langmuir*. 25 (2009) 7214–7216. <https://doi.org/10.1021/la900929u>.
 - [18] K.K. Varanasi, T. Deng, J.D. Smith, M. Hsu, N. Bhate, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 3. <https://doi.org/10.1063/1.3524513>.
 - [19] A.J. Meuler, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Exploiting topographical texture to impart icephobicity, *ACS Nano*. 4 (2010) 7048–7052. <https://doi.org/10.1021/nn103214q>.
 - [20] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery?, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.
 - [21] V. Hejazi, K. Sobolev, M. Nosonovsky, From superhydrophobicity to icephobicity: Forces and interaction analysis, *Sci. Rep.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02194>.
 - [22] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *J. Nat. Philos. Chem. Arts.* 14 (1805) 158. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
 - [23] Y.T. Cheng, D.E. Rodak, C.A. Wong, C.A. Hayden, Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves, *Nanotechnology*. 17 (2006) 1359–1362. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/032>.
 - [24] C.A. Brebbia, M.W. Collins, *Design and Nature II: Comparing Design in Nature With Science and Engineering*, WIT, 2004.
 - [25] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
 - [26] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>.
 - [27] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, The Cassie equation: How it is meant to be used, *Adv. Colloid Interface Sci.* 170 (2012) 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.12.001>.
 - [28] H. Linke, B.J. Alemán, L.D. Melling, M.J. Taormina, M.J. Francis, C.C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R.P. Taylor, A. Stout, Self-propelled leidenfrost droplets, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.154502>.
 - [29] G. Lagubeau, M. Le Merrer, C. Clanet, D. Quéré, Leidenfrost on a ratchet, *Nat. Phys.* 7 (2011) 395–398. <https://doi.org/10.1038/nphys1925>.
 - [30] K. Piroird, B. Texier, C. Clanet, D. Quéré, Paramagnetic Leidenfrost Drops, (n.d.). http://www.youtube.com/watch?v=57gUKxpcT_g.

- [31] R.H. DETTRE, R.E. JOHNSON, Contact Angle Hysteresis, in: 1964: pp. 136–144. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch008>.
- [32] W. Barthlott, N. Ehler, Rasterelektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten, Tropische, Akademie der Wissenschaften und Literatur, Franz Steiner Verlag GmbH, Mainz, Wiesbaden, 1977.
- [33] H.J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, W. Barthlott, Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 152–161. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.19>.
- [34] M.E. Schrader, Young-Dupre Revisited, *Langmuir*. 11 (1995) 3585–3589. <https://doi.org/10.1021/la00009a049>.
- [35] C.G.. Furmidge, Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention, *J. Colloid Sci.* 17 (1962) 309–324. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(62\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90011-9).
- [36] D.F. Cheng, B. Masheder, C. Urata, A. Hozumi, Smooth perfluorinated surfaces with different chemical and physical natures: Their unusual dynamic dewetting behavior toward polar and nonpolar liquids, *Langmuir*. 29 (2013) 11322–11329. <https://doi.org/10.1021/la402398y>.
- [37] Q.T. Fu, E.J. Liu, P. Wilson, Z. Chen, Ice nucleation behaviour on sol-gel coatings with different surface energy and roughness, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21492–21500. <https://doi.org/10.1039/c5cp03243a>.
- [38] X. Wu, X. Zhao, J.W.C. Ho, Z. Chen, Design and durability study of environmental-friendly room-temperature processable icephobic coatings, *Chem. Eng. J.* 355 (2019) 901–909. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.204>.
- [39] J.O.F.F. West, G.W. Critchlow, D.R. Lake, R. Banks, Development of a superhydrophobic polyurethane-based coating from a two-step plasma-fluoroalkyl silane treatment, *Int. J. Adhes. Adhes.* 68 (2016) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.007>.
- [40] M. Psarski, D. Pawlak, J. Grobelny, G. Celichowski, Relationships between surface chemistry, nanotopography, wettability and ice adhesion in epoxy and SU-8 modified with fluoroalkylsilanes from the vapor phase, *Appl. Surf. Sci.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.082>.
- [41] Q. Fu, X. Wu, D. Kumar, J.W.C. Ho, P.D. Kanhere, N. Srikanth, E. Liu, P. Wilson, Z. Chen, Development of sol-gel icephobic coatings: Effect of surface roughness and surface energy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 20685–20692. <https://doi.org/10.1021/am504348x>.
- [42] A.P. Nowak, A.F. Gross, E. Sherman, J.E. Seebergh, G.R. Dalby, D.H. Berry, Coatings, coating compositions, and methods of delaying ice formation, US9637658B2, 2013. <https://doi.org/WO2015012910A2>.
- [43] A. Tuteja, A.K. Kota, G. Kwon, J.M. Mabry, Superhydrophilic and oleophobic porous materials and methods for making and using the same, 2011.

- <https://doi.org/US20160129400A1>.
- [44] H. Zhang, R. Lamb, A. Jones, Durable superhydrophobic coating, US-2007-0009657A1, 2003. <https://doi.org/US20070009657A1>.
- [45] A. GARCÍA SANCHO, Recubrimiento hidrofóbico y procedimiento de obtención del mismo, 2013. <https://doi.org/ES2398274A1>.
- [46] L. Makkonen, Ice adhesion - Theory, measurements and countermeasures, *J. Adhes. Sci. Technol.* 26 (2012) 413–445. <https://doi.org/10.1163/016942411X574583>.
- [47] Z. Yuan, J. Bin, XianWang, M. Wang, J. Huang, C. Peng, S. Xing, J. Xiao, J. Zeng, X. Xiao, X. Fu, Preparation of a polydimethylsiloxane (PDMS)/CaCO₃ based superhydrophobic coating, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.068>.
- [48] M. YOLDI SANGÜESA, A. MUÑOZ BABIANO, O. GARCÍA MIGUEL, Anti-icing of wind turbine blades, process for their preparation, their use and wind turbine blade coated paint paint Antifreeze, 2014. <https://doi.org/ES2556158A1>.
- [49] V.K. Sikka, M. Hurley, Z.W. Lim, Composition and Coating for Hydrophobic Performance, 2011. <https://doi.org/US20150368500A1>.
- [50] C. Peng, S. Xing, Z. Yuan, J. Xiao, C. Wang, J. Zeng, Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 764–768. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.118>.
- [51] N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, K. Wang, Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 6260–6272. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00558>.
- [52] L. Li, V. Breedveld, D.W. Hess, Creation of Superhydrophobic Stainless Steel Surfaces by Acid Treatments and Hydrophobic Film Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4549–4556. <https://doi.org/10.1021/am301666c>.
- [53] S. Barthwal, Y.S. Kim, S.-H. Lim, Mechanically Robust Superamphiphobic Aluminum Surface with Nanopore-Embedded Microtexture, *Langmuir.* 29 (2013) 11966–11974. <https://doi.org/10.1021/la402600h>.
- [54] D. Infante, K.W. Koch, P. Mazumder, L. Tian, A. Carrilero, D. Tulli, D. Baker, V. Pruneri, Durable, superhydrophobic, antireflection, and low haze glass surfaces using scalable metal dewetting nanostructuring, *Nano Res.* 6 (2013) 429–440. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0320-z>.
- [55] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 033103. <https://doi.org/10.1063/1.4905616>.
- [56] A. Steele, B.K. Nayak, A. Davis, M.C. Gupta, E. Loth, Linear abrasion of a titanium superhydrophobic surface prepared by ultrafast laser microtexturing, *J. Micromechanics Microengineering.* 23 (2013) 115012. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/11/115012>.

- [57] L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, V.K. Ivanov, A.S. Pashinin, Durable Icephobic Coating for Stainless Steel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 2549–2554. <https://doi.org/10.1021/am3031272>.
- [58] P. Guo, Y. Zheng, M. Wen, C. Song, Y. Lin, L. Jiang, Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2642–2648. <https://doi.org/10.1002/adma.201104412>.
- [59] Q. Zeng, C. Ding, Q. Li, W. Yuan, Y. Peng, J. Hu, K.-Q. Zhang, Rapid fabrication of robust, washable, self-healing superhydrophobic fabrics with non-iridescent structural color by facile spray coating, *RSC Adv.* 7 (2017) 8443–8452. <https://doi.org/10.1039/C6RA26526J>.
- [60] R. Karmouch, G.G. Ross, Superhydrophobic wind turbine blade surfaces obtained by a simple deposition of silica nanoparticles embedded in epoxy, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 665–669. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.041>.
- [61] S. Amigoni, E. Taffin de Givenchy, M. Dufay, F. Guittard, Covalent Layer-by-Layer Assembled Superhydrophobic Organic-Inorganic Hybrid Films, *Langmuir*. 25 (2009) 11073–11077. <https://doi.org/10.1021/la901369f>.
- [62] M. Ramezani, M.R. Vaezi, A. Kazemzadeh, Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>.
- [63] A. Cholewinski, J. Trinidad, B. McDonald, B. Zhao, Bio-inspired polydimethylsiloxane-functionalized silica particles - epoxy bilayer as a robust superhydrophobic surface coating, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.020>.
- [64] I. Yilgor, S. Bilgin, M. Isik, E. Yilgor, Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1180–1188. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.053>.
- [65] Y. Liao, C.-H. Loh, R. Wang, A.G. Fane, Electrospun Superhydrophobic Membranes with Unique Structures for Membrane Distillation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 16035–16048. <https://doi.org/10.1021/am503968n>.
- [66] E. Currie, G.J. Wilhelmus Meijers, A.J. Pitkin, J. Edmond Southwell, J. Christoph Thies, C.F. Tronche, Hydrophobic coatings comprising reactive nano-particles, EU-2004-1479738A1, 2004. <https://patents.google.com/patent/EP1479738A1/ko>.
- [67] S. Farhadi, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6264–6269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.057>.
- [68] G. Momen, R. Jafari, M. Farzaneh, Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.180>.
- [69] Z. Liu, Y. Gou, J. Wang, S. Cheng, Frost formation on a super-hydrophobic surface under natural convection conditions, *Int. J. Heat Mass Transf.* 51 (2008) 5975–5982. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.03.026>.

- [70] K. Golovin, A. Dhyani, M.D. Thouless, A. Tuteja, Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing, *Science* (80-.). 364 (2019) 371–375. <https://doi.org/10.1126/science.aav1266>.
- [71] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*. 25 (2009) 8854–8856. <https://doi.org/10.1021/la901439c>.
- [72] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8153–8157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.033>.
- [73] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings, *Cold Reg. Sci. Technol.* 65 (2011) 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.001>.
- [74] E. Charlaix, M. Ciccotti, Capillary Condensation in Confined Media, in: *Handb. Nanophysics*, 2009. https://www.researchgate.net/publication/45880271_Capillary_Condensation_in_Confined_Media.
- [75] D. Gao, SUPERHYDROPHOBIC AND ANTI-ICING COATING AND METHOD FOR MAKING SAME, WO/2012/003004, 2012. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012003004>.
- [76] P. Kim, T.-S. Wong, J. Alvarenga, M.J. Kreder, W.E. Adorno-Martinez, J. Aizenberg, Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance, *ACS Nano*. 6 (2012) 6569–6577. <https://doi.org/10.1021/nn302310q>.
- [77] Y. Zhuo, F. Wang, S. Xiao, J. He, Z. Zhang, One-Step Fabrication of Bioinspired Lubricant-Regenerable Icephobic Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, *ACS Omega*. 3 (2018) 10139–10144. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01148>.
- [78] J. Chen, R. Dou, D. Cui, Q. Zhang, Y. Zhang, F. Xu, X. Zhou, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 4026–30. <https://doi.org/10.1021/am401004t>.
- [79] T.-S.S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*. 477 (2011) 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
- [80] J.S. Wexler, A. Grosskopf, M. Chow, Y. Fan, I. Jacobi, H.A. Stone, Robust liquid-infused surfaces through patterned wettability, *Soft Matter*. 11 (2015) 5023–5029. <https://doi.org/10.1039/C5SM00611B>.
- [81] C. Howell, T.L. Vu, C.P. Johnson, X. Hou, O. Ahanotu, J. Alvarenga, D.C. Leslie, O. Uzun, A. Waterhouse, P. Kim, M. Super, M. Aizenberg, D.E. Ingber, J. Aizenberg, Stability of Surface-Immobilized Lubricant Interfaces under Flow, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1792–1800. <https://doi.org/10.1021/cm504652g>.
- [82] J.S. Wexler, I. Jacobi, H.A. Stone, Shear-Driven Failure of Liquid-Infused Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 168301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.168301>.

-
- [83] D.L. Beemer, W. Wang, A.K. Kota, Durable gels with ultra-low adhesion to ice, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 18253–18258. <https://doi.org/10.1039/c6ta07262c>.
- [84] Y. Wang, X. Yao, J. Chen, Z. He, J. Liu, Q. Li, J. Wang, L. Jiang, Organogel as durable anti-icing coatings, *Sci. China Mater.* 58 (2015) 559–565. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0069-7>.
- [85] Y. Yu, B. Jin, M.I. Jamil, D. Cheng, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Highly Stable Amphiphilic Organogel with Exceptional Anti-icing Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 12838–12845. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20352>.
- [86] Y. Zhuo, S. Xiao, V. Håkonsen, T. Li, F. Wang, J. He, Z. Zhang, Ultrafast self-healing and highly transparent coating with mechanically durable icephobicity, *Appl. Mater. Today*. 19 (2020) 100542. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100542>.

Capítulo II

Métodos experimentales

En el presente capítulo se describen los fundamentos de las diversas técnicas de caracterización empleadas a lo largo de los diferentes capítulos de este trabajo y se indica para qué se han utilizado en cada caso. Se han empleado técnicas como la calorimetría de barrido, la microscopía de fuerza atómica y la espectroscopía infrarroja, además de varios montajes de diseño propio para la medida directa de propiedades de interés. A continuación, se exponen los protocolos empleados en la preparación de los recubrimientos con los que se ha trabajado.

2.1. Preparación de las superficies a partir de productos comerciales

La necesidad de desarrollar un producto o un procedimiento industrialmente escalable y económicamente viable lleva muchas veces a optar por materiales y procesos industrialmente ya establecidos. Modificar estos productos y procedimientos en lugar de partir desde cero, sin duda, supone la mejor forma de lograr la aceptación del sector industrial, al implicar una menor necesidad de validación y control de calidad de todo aquel producto nuevo que se pueda generar, además de reducir el coste de asimilación de la nueva tecnología.

Un ejemplo de esta adaptación en este trabajo ha sido la adopción, como material de partida, de una pintura comercial actualmente en uso en los sectores aeronáutico y eólico, así como su procedimiento de aplicación, tomado de las instrucciones técnicas de AIRBUS para el pintado de sus aeronaves. Dicho procedimiento se ha ido adaptando a lo largo de la tesis para incorporar las diferentes modificaciones. Se trata de la pintura de base poliuretano ALEXIT 411-77 de la marca Mankiewicz. Como la mayoría de las pinturas industriales, este recubrimiento una vez aplicado da lugar a una matriz polimérica tridimensional.

El proceso de pintado de un aerogenerador o de una aeronave comienza con un acondicionamiento previo de la superficie como preparación para las etapas siguientes. Este proceso varía considerablemente en sus etapas iniciales en función del sustrato que vaya a ser pintado, pudiendo incluir hasta procesos de anodización o cromatado para el caso de componentes metálicos [1–3]. Aunque en todos los casos, el primero de los procesos es la limpieza previa de la superficie con un disolvente apropiado.

Tras la activación de la superficie se aplica una imprimación que haga compatible el sustrato con la pintura o esmalte final, que puede necesitar, a su vez, algún tratamiento térmico para su secado completo, siempre bajo las indicaciones del fabricante del producto. Por último, se aplica la pintura o esmalte también bajo las indicaciones del fabricante.

2.1.1 Acondicionamiento del sustrato

Todas las muestras preparadas durante el desarrollo de este trabajo han sido sobre un sustrato de vidrio o sobre una matriz polimérica reforzada con fibra de carbono (*Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP*). Por lo que el proceso inicial de acondicionamiento es la limpieza con 2-propanol, para eliminar cualquier resto de grasa o desmoldeante que pudiera quedar sobre la pieza tras su manufactura.

En el caso del polímero reforzado, además, es necesario lijar la superficie con un paño 320 Grit. Esto permite crear una rugosidad del tamaño adecuado para que la capa de imprimación quede bien adherida. Esta etapa de lijado se efectúa inmediatamente después del lavado anterior con 2-propanol. Después del lijado se efectúa otra limpieza con el mismo solvente (Figura 2.1), con el objetivo de eliminar cualquier partícula que hubiese resultado del lijado y pueda crear imperfecciones en el acabado final.

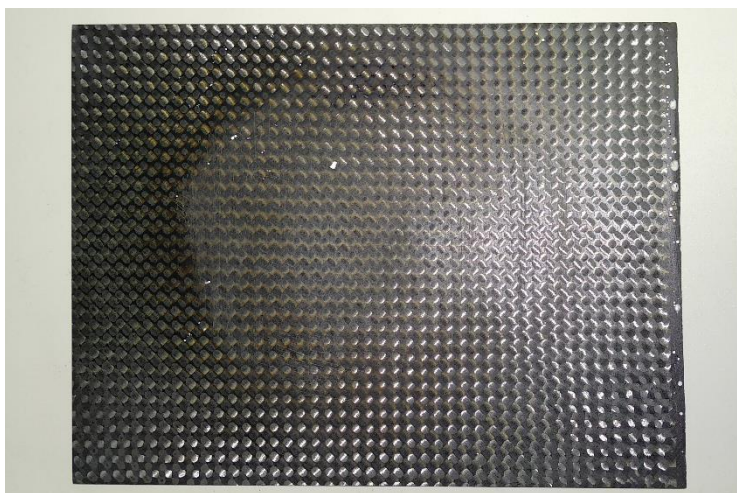


Figura 2.1. Pieza de CFRP lijada, antes de aplicar la imprimación.

Con la superficie limpia y tras haberla lijado en el caso del material compuesto, se procede a imprimir la superficie. Para ello se prepara una mezcla de la imprimación SEEVENAX 313-02 de la marca Mankiewicz. Esta imprimación es un recubrimiento de tipo epoxídico que se presenta como mezcla de 2 componentes que reaccionan entre sí. A la mezcla resultante de ambos componentes, siguiendo las indicaciones del fabricante, se le añade agua destilada con la finalidad de regular la viscosidad de la mezcla para permitir su fácil aplicación mediante una pistola de aire comprimido.

Esta mezcla se introduce en una pistola de aire comprimido Sagola 474 conectada a un compresor (Figura 2.2), que por efecto Venturi succiona la pintura y la hace pasar por una boquilla de 1 mm de diámetro para luego proyectarla sobre el sustrato.

La proyección se lleva a cabo ubicando las muestras en un soporte inclinado 30° respecto de la vertical y con la pistola situada a 10 cm de las mismas. Realizando varias pasadas a velocidad constante y en diferentes direcciones (arriba-abajo, derecha-izquierda).

Tras aplicar la imprimación se deja que polimericen las muestras, ahora en posición horizontal. Primero durante 30 minutos a temperatura ambiente y, tras esto, otros 30 minutos a 65°C , obteniendo así a una capa uniforme de color amarillo. El fabricante también plantea la posibilidad de dejar curar la imprimación durante 24 horas a temperatura ambiente como otra forma de obtener el grado de reticulación suficiente para continuar con las siguientes etapas del proceso.



Figura 2.2 Pistola de aire comprimido SAGOLA 474 para aplicación de recubrimientos.

Una vez imprimada la muestra es recomendable aplicar la pintura final en un plazo máximo de 24 horas tras la finalización del tratamiento térmico anterior. Si esto no fuese posible, se hace necesario llevar a cabo un proceso de reactivación sobre la imprimación, para lo cual se lija de nuevo, esta vez empleando un estropajo y desplazándolo en círculos sobre la superficie, para generar una rugosidad que facilite la unión del esmalte posterior.

2.1.2 Aplicación de la pintura

Antes de la aplicación del esmalte se vuelve a limpiar la superficie con 2-propanol, con más motivo si ha sido necesario lijar la superficie, para eliminar posibles partículas de polvo o procedentes del lijado, así como restos del agua que hace las veces de disolvente de la imprimación.

La pintura se prepara de forma similar a la imprimación. El fabricante recomienda una proporción 2:1:1 en volumen de los 3 componentes que componen la pintura, que vienen identificados como: base, endurecedor y disolvente, respectivamente.

De igual manera que en el caso de la imprimación, el disolvente tiene la función de hacer la mezcla menos viscosa, de forma que pueda fluir a través de la pistola de aire comprimido. Se ofrece un rango de concentraciones en los que puede ser incorporado a la mezcla: de una proporción 2:1:1 a otra 2:1:0.7 (siempre en volumen), en función de si el método de aplicación requiere una viscosidad u otra, pues la pintura puede aplicarse mediante pistola, brocha o rodillo.

Dado que la base es un fluido considerablemente viscoso, durante su mezclado es muy aconsejable agitar vigorosamente el recipiente donde se esté llevando a cabo la preparación y así asegurar un contacto íntimo entre todos los fluidos. Una vez agitada, la mezcla final se deja reaccionar unos 5 minutos a temperatura ambiente antes de introducirla en la pistola. Luego se aplica de la misma manera que la imprimación, con una pistola de aire comprimido con aire a 2,5 bares de presión y una boquilla de 1 mm.

Para asegurar un buen acabado, la pintura se aplicará 2 veces dejando 5 minutos entre ambas aplicaciones. Cada una de ellas se efectúa realizando movimientos uniformes a lo largo de toda la pieza, rápidamente y sin detenerse y en direcciones perpendiculares, es decir, el primer movimiento será de izquierda a derecha hasta sobrepasar la pieza y vuelta al origen. Posteriormente, de arriba a abajo y vuelta a arriba.

Finalmente se deja curar la resina durante 24 horas a temperatura ambiente o 3 horas a 70 °C, como indica el fabricante.

2.1.3 Modificaciones al proceso de pintado

En los capítulos siguientes se discuten los motivos por los cuales se introducen las modificaciones al protocolo anterior y los resultados obtenidos de dichas modificaciones: cómo añadir nuevos reactivos, aditivos en forma de partículas de diferente tamaño, la aplicación de una capa posterior de otro material e, incluso, varias de las etapas anteriores al mismo tiempo.

a. Adición de alquilsiloxanos

Una de las primeras modificaciones que se llevó a cabo y que se recoge en el Capítulo IV es la adición de un alquilsiloxano a la mezcla inicial de componentes. A lo largo de este documento se habla de forma extensa sobre la incorporación en concreto de polidimetilsiloxano (PDMS, ver Figura 4.3) a la pintura ALEXIT 411-77. Se eligió un PDMS que corresponde con un oligómero conformado por una cadena de 5 monómeros terminado en hidróxido, de 500 g/mol de masa molecular, adquirido en Sigma-Aldrich.

La modificación se efectúa en el momento de mezclar los diversos componentes, mezclando una cantidad variable de PDMS con el componente base de la pintura, antes de incorporar el endurecedor. La codificación de estas muestras a lo largo del trabajo sigue el siguiente esquema: **P#p**, donde # representa el porcentaje en masa de PDMS presente en la mezcla inicial de los, ahora 4, componentes.

b. Adición de partículas en el seno del polímero

Con el objetivo de aportar rugosidad al recubrimiento se trató de incorporar partículas de tamaño micrométrico en el seno de los 2 recubrimientos implicados (la imprimación y la pintura). Para ello, las partículas eran dispersadas en el solvente en una cantidad que permitiese que la concentración final fuese la deseada. Y luego se empleaba este solvente cargado de partículas como el solvente de la mezcla de la imprimación o la pintura. Las partículas seleccionadas han sido de sílice con un tamaño aproximado de 200 μm . Responden a la denominación comercial AEROSIL 200 de la marca EVONIK y fueron adquiridas a Quimidroga S.L.

c. Aplicación de partículas funcionalizadas sobre la pintura

Para alcanzar rugosidades de escala submicrométrica fue necesario el uso de partículas de tamaño nanométrico que, en lugar de incorporarse al seno de la pintura, se colocaron expuestas en la superficie del recubrimiento final.

Para ello, las partículas se incorporaron en un solvente volátil compatible, en concreto el tetrahidrofurano. Luego se dispersaron en un baño de ultrasonidos durante 10 min que aseguró una buena dispersión y la ausencia de aglomerados. Después, tras la aplicación de la pintura, pero antes de su completa polimerización, se pulverizaron sobre la pintura parcialmente curada, también con la pistola de aire comprimido. El solvente, al ser atomizado por la pistola, se evapora al salir proyectando las partículas, que, al depositarse sobre la pintura, quedan expuestas en su superficie.

Las variables que se han modificado en este caso han sido, por un lado, la cantidad de partículas presentes en la dispersión y, por otro lado, el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico aplicados a la pintura antes de la pulverización. Así pues, la codificación de estas muestras recoge estas variables de la siguiente forma: **P/T(X)_(Y)/R(Z)**, donde:

- (X) es la temperatura del tratamiento térmico: 70°C o bien temperatura ambiente (23°C).
- (Y) este parámetro va acompañado de 'm' o 'h' y representa el tiempo, en minutos o en horas, al que han estado las muestras expuestas a la temperatura de curado antes de la pulverización de las partículas.
- (Z) es la concentración de las partículas en la dispersión de THF.

Las partículas de SiO₂ empleadas se distribuyen bajo el nombre de AEROSIL R812, tienen una funcionalización de su superficie con hexametildisilazano (HMDZ, ver Figura 4.3), un diámetro medio de 80 nm y fueron adquiridas a Quimidroga S.L.

d. Aplicación de una mezcla sol-gel sobre la pintura

En un proceso semejante a la modificación superficial del apartado anterior, aquí se aplica una solución de silanos y siloxanos disueltos en etanol y/o agua cuya polimerización posterior resulta en la formación de una estructura vítrea sólida.

Al aplicar la mezcla con la pistola de aire comprimido se consigue una distribución heterogénea del material, en forma de gotas sobre la superficie, que, una vez solidificadas, forman protuberancias en la capa de pintura. La codificación de estas muestras es tal que: **P/T(X)_(Y)/SG(Z)**, donde (X) e (Y) son de nuevo la temperatura y duración del tratamiento térmico, mientras que en esta ocasión, (Z) representa un código asociado a las diferentes soluciones sol-gel probadas, recogidas en la tabla 5.2 del Capítulo V. Todos los reactivos empleados para la preparación de estos soles (también detallados en el Capítulo V) fueron adquiridos a Sigma-Aldrich.

2.2. Técnicas de caracterización

En la presente sección se describen, de forma general, los fundamentos de las diversas técnicas de caracterización empleadas a lo largo de los diferentes capítulos de este trabajo. Entre las técnicas que se describen, se encuentran, por ejemplo, la calorimetría de barrido o la microscopía de fuerza atómica, además de varios montajes de diseño propio para la medida directa de propiedades de interés.

Las técnicas empleadas se han clasificado en 2 grupos según el tiempo de ensayo de cada técnica, y de forma paralela, aunque no del todo estricta, para qué tipo de muestras se han empleado a lo largo de los trabajos discutidos en los capítulos posteriores:

- Técnicas de caracterización dinámicas. Aquellas técnicas cuyos datos se obtienen en función del tiempo de estudio, normalmente porque el propio experimento supone la modificación del objeto a estudiar (ya sea de forma activa o pasiva). Su uso ha estado asociado principalmente a los procesos de curado o reacción de los diferentes reactivos precursores, o a procesos de degradación térmica o mecánica. Se encuentran en este grupo el análisis termogravimétrico, la calorimetría diferencial de barrido, la reología y la espectroscopía infrarroja.
- Técnicas de caracterización estáticas. Por contraposición, se recogen en este bloque aquellas técnicas que no presentan sus datos en función del tiempo, si no que las magnitudes medidas se expresan, por ejemplo, en función del espacio. Lo que incluye, por ejemplo, a las microscopías óptica, electrónica y de fuerza atómica o a la perfilometría; utilizadas sobre los diversos recubrimientos ya en su estado final

aplicados sobre un sustrato. O aquellas que sencillamente cuantifican una propiedad de los recubrimientos preparados como son los ensayos de ángulo de contacto, adhesión de hielo, corte enrejado o resistencia a la erosión.

2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (*Termogravimetric Analysis, TGA*), es una técnica de análisis dinámico en la cual se monitoriza la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura. De esta manera, es posible detectar transformaciones que implican el intercambio de sustancias volátiles con el entorno [4,5].

Algunos ejemplos de estos procesos son la pérdida de disolventes o los diferentes procesos de degradación térmica de las muestras, donde al menos uno de los productos es un gas que, al abandonar la muestra, reduce la masa total de ésta.

En el presente trabajo, se ha empleado una termobalanza Q500 de TA Instruments con una rampa de temperatura de 10 °C/min (Figura 2.3). También se han realizado ensayos isotermos de las mezclas precursoras según las indicaciones de la norma ISO 11358 y se ha podido constatar la temperatura de degradación de algunas muestras, así como la cantidad de sustancias volátiles que se pierden durante el proceso de curado de la pintura comercial y de los recubrimientos preparados.

Todos los ensayos se han llevado a cabo bajo atmósfera oxidante, introduciendo simultáneamente dos flujos de gas: un flujo de aire 3X a 90 mL/min y otro de nitrógeno seco a 10mL/min, ambos gases provistos por Praxair.



Figura 2.3. Termobalanza Q500 de TA Instruments.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) permite cuantificar la cantidad de energía cedida o tomada por una muestra al someterla a un programa de temperatura concreto. Para ello, se monitoriza la temperatura de la muestra y su entorno de forma muy precisa, mientras se aporta o sustrae energía al sistema.

Se dice que es una técnica de barrido, ya que, como ocurría con el TGA, las muestras son sometidas, de manera habitual, a rampas de calentamiento a velocidad constante, y de forma menos frecuente, a programas isotermos. El término diferencial hace referencia a que, durante el ensayo, las muestras son contenidas en pequeñas cápsulas de aluminio, que son comparadas con una cápsula vacía, también de aluminio, que actúa a modo de referencia. De este modo se elimina el efecto del contenedor sobre los datos obtenidos y la energía resultante corresponde únicamente a la intercambiada solo por la muestra [6,7].

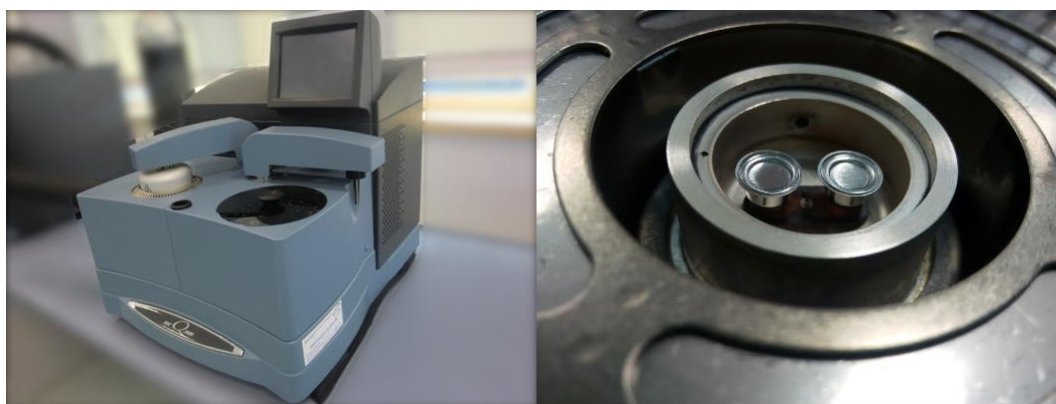


Figura 2.4. Izquierda: Calorímetro diferencial de barrido Q2000 de TA Instruments. Derecha: Detalle del calorímetro del horno con 2 cápsulas, referencia (Izda) y muestra (Dcha).

Los termogramas que se presentan en este trabajo se han recogido con un calorímetro Q2000 de TA Instruments calibrado con indio y ciclohexano trabajando siempre en una atmósfera de nitrógeno gas, que se introduce a un flujo de 50 mL/min y con tamaños de muestra comprendidos entre 4 y 10 mg (Figura 2.4).

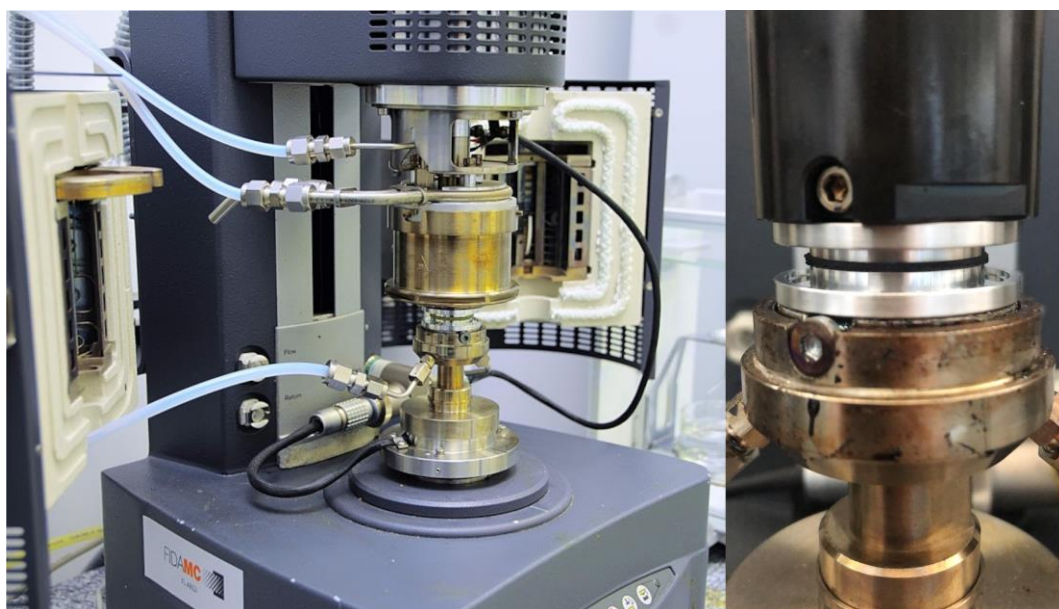
Con la calorimetría se han podido determinar la entalpía de reacción total, así como la velocidad de reacción de la pintura, lo que proporciona una estimación del tiempo que se requiere para alcanzar el estado de reticulación ideal para su posterior procesado.

2.2.3 Reología

La reología es la rama de la física encargada del estudio de la relación entre el esfuerzo y la deformación, especialmente en aquellos materiales capaces de fluir. Una clasificación muy temprana de los materiales los distingue entre materiales elásticos y materiales plásticos o viscosos. Los materiales elásticos almacenan esta deformación en forma de energía potencial deformándose elásticamente, de manera que recuperan su forma al finalizar el esfuerzo. Los materiales plásticos o viscosos, sin embargo, no almacenan la energía aplicada sobre ellos, si no que la disipan en su interior, deformándose de manera irreversible [8,9]. En una aproximación más real, la mayoría de los materiales se encuentran en un punto intermedio, en el que, en función de la intensidad y duración del esfuerzo aplicado, pueden presentar al mismo tiempo un comportamiento elástico y viscoso. A estos se les conoce con el término de materiales viscoelásticos [8].

Para el estudio de este comportamiento se emplean los reómetros, que, aunque admiten una notable diversidad de configuraciones, normalmente constan de dos platos circulares concéntricos plano-paralelos entre los que se coloca la muestra, en forma de fluido o sólido viscoso, para después hacer girar uno de los platos sobre sí mismo mientras que se monitoriza el par necesario para llevar a cabo dicho movimiento. En la medida en que este movimiento sea permitido o no por el material, deformándose, se hablará de mayor o menor viscosidad.

En lo que refiere a este trabajo, se ha empleado un reómetro ARG2 de la marca TA Instruments con una geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro con una distancia entre ambos de 0,7 – 1 mm (Figura 2.5).



*Figura 2.5. (Izda) Reómetro ARG2 de TA Instruments.
(Dcha) Detalle de los platos del reómetro durante un experimento.*

Esta técnica se ha empleado para observar, de forma indirecta, el proceso de reticulación de la matriz polimérica que da lugar a la pintura, pues, a medida que la reacción de curado de la pintura avanza, el grado de reticulación es mayor y el comportamiento del material pasa de ser el de un líquido viscoso ideal al de un sólido viscoelástico [10]. Todos los experimentos de reología del trabajo han sido en el modo *oscilatorio* y no en el modo *flujo*. La diferencia reside en que en el modo flujo, se hace girar el plato móvil en una dirección a una velocidad constante, mientras que, en el modo oscilatorio, se hace oscilar el plato móvil un arco determinado a una frecuencia determinada. Las razones de esta selección son dos:

- Al trabajar con mezclas fluidas precursoras de materiales sólidos, a medida que la reacción avanza y aparecen las primeras cadenas poliméricas, si se trabaja en modo flujo, la deformación inducida al material es creciente, y supone un estrés mecánico que acabaría con la rotura de dichas cadenas moleculares, aún muy poco entrecruzadas para resistirlo. Esto llevaría a la formación de redes poliméricas con grados de entrecruzamiento menores, que no serían representativas del caso real en el que las mezclas reposan sobre los sustratos hasta completar la reacción.

- La segunda razón es de tipo operativo. A medida que avanza la reacción y el material evoluciona de un líquido totalmente deformable a un sólido elástico, el modo de trabajo en flujo acabaría en uno de los dos posibles casos que se indican a continuación: O bien, se puede alcanzar la zona de deformación plástica del material sólido, es decir la deformación permanente, lo que en la práctica lleva a la rotura de la muestra; mientras que la segunda posibilidad implica que el material sólido sea lo suficientemente rígido, y resista el esfuerzo, dando lugar a la interrupción no deseada del experimento por parte de alguno de los sistemas de protección del reómetro.

Conocer el momento en el que la pintura deja de comportarse como un líquido para pasar a ser un sólido, permite aplicar sobre la pintura comercial y pinturas modificadas distintas partículas de forma que éstas quedan depositadas en la superficie del recubrimiento, en lugar de quedar distribuidas dentro de la matriz polimérica.

2.2.4 Espectroscopía de infrarrojo mediante transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo mediante transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) es una técnica muy conocida y extendida en multitud de sectores que permite la correlación directa de los espectros obtenidos con los niveles energéticos asociados a transiciones vibracionales específicas y, por tanto, permite la caracterización e identificación de las sustancias activas en la región del espectro infrarrojo.

En el presente estudio se ha empleado una modificación extendida en el ámbito científico de esta técnica, conocida como reflexión total atenuada (*Attenuated Total Reflection*) o ATR. Gracias a esta modificación se consigue reducir la zona de muestreo a la parte más superficial de la muestra, reduciendo el grado de penetración del haz de radiación incidente, lo cual resulta de interés cuando se realizan modificaciones de forma localizada en la superficie de los materiales [11].

El fundamento detrás del ATR se basa en la producción de ondas evanescentes a partir del proceso de reflexión total en la intercara entre el material de interés y un material transparente en el infrarrojo con un índice de refracción elevado (como, por ejemplo, el diamante). De esta manera el haz de luz infrarroja rebota en dicha intercara y las ondas evanescentes, que son también parte del haz infrarrojo, penetran en la muestra interaccionando de la forma habitual, es decir, siendo absorbidas en las longitudes de onda propias del espectro de absorción del material. La localización de las ondas evanescentes en apenas unas pocas micras desde la intercara muestra-diamante implica que estas ondas interaccionan con la superficie del material, a diferencia de los modos tradicionales de transmisión o reflexión, cuya penetración es mucho mayor.

Por otro lado, la geometría del cristal empleado permite la reflexión del haz sobre la muestra más de una vez, lo que intensifica la señal recogida, ya que el haz es expuesto más veces al proceso de absorción (Figura 2.6).

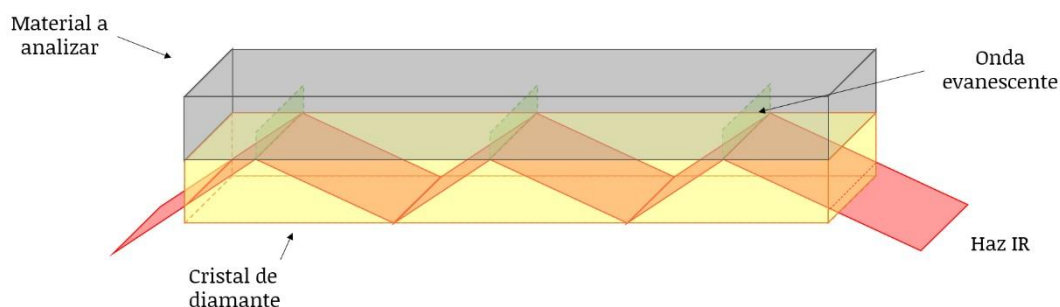


Figura 2.6. Diagrama del accesorio de reflexión total atenuada (ATR).

La espectroscopía FTIR en este trabajo ha servido concretamente para identificar los grupos funcionales presentes en los precursores de los recubrimientos y pinturas, así como en las superficies finales. Se ha incluido esta técnica dentro de los ensayos dinámicos, pues se han llevado a cabo experimentos en los que se ha tomado un espectro a intervalos regulares de las diferentes mezclas empleadas, de forma que se ha podido monitorizar el transcurso de las reacciones que estaban teniendo lugar a lo largo del tiempo. Aunque también se ha usado esta técnica para comprobar la distribución espacial de diferentes fases no miscibles en los recubrimientos preparados.

Los espectros de infrarrojo recogidos en esta memoria fueron tomados utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iN10 con una bancada Nicolet iZ10 acoplada. Para el caso de los espectros de los componentes de la pintura por separado y las mezclas parcialmente curadas se usó un accesorio de ATR con cristal de diamante, SMART iTX, situado sobre la bancada Nicolet iZ10. En el caso de los mapas de composición se empleó el Thermo Scientific Nicolet iN10 con un accesorio también para ATR, este con cristal de germanio. En todos los casos se empleó un detector DTGS (Deuterated Tryglycine Sulfate) y las medidas se realizaron en el rango espectral situado entre los números de onda 3800 y 600 cm^{-1} . Para cada muestra se registraron 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} (Figura 2.7).



Figura 2.7. Espectrógrafo infrarrojo Nicolet iN10 (centro) y bancada Nicolet iZ10 (derecha).

2.2.5 Ángulo de contacto (CA)

Dado que este proyecto, desde sus inicios, ha girado en torno a la interacción del agua, líquida o sólida, frente a diversas superficies, disponer de una forma de medir la respuesta de estas superficies ante el agua ha sido imperativo.

Una forma directa de determinar la afinidad de una superficie por el agua consiste en medir el ángulo de contacto (*Contact Angle*, CA) formado por la silueta de una pequeña gota depositada sobre la superficie en cuestión. La forma de esta gota dependerá, en teoría, exclusivamente de las energías superficiales de las intercaras presentes en el sistema, a saber: sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-gas (γ_{SG}) y líquido-gas (γ_{LG} , más conocida como tensión superficial), tal y como queda recogido en la ecuación 1.1. [12].

A partir de esta ecuación, y, sabiendo que todas estas energías siempre se definen como valores positivos, queda claro que aquellos materiales que cumplan ($\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$) presentarán cocientes positivos y por tanto ángulos menores de 90° . Son los materiales hidrofílicos. Mientras que, en el caso contrario ($\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$), cocientes negativos resultarán en ángulos mayores de 90° , es decir materiales hidrofóbicos.

Los goniómetros de ángulo de contacto permiten esta medida a través de análisis de imagen. Para ello, la muestra se coloca horizontalmente, se deposita una gota de agua sobre ella, y en este momento se toma una imagen de la silueta de la gota mediante una cámara colocada casi al mismo nivel que el horizonte de la superficie. Más tarde, dicha imagen es procesada por un software de análisis de imagen especializado que indica el valor del ángulo de contacto detectando el perfil de la gota y su corte con el horizonte.

Para tomar las medidas presentadas a lo largo de este trabajo se ha usado un goniómetro DSA4 de Krüss y el software Drop shape análisis (Figura 2.8), depositando gotas de agua de $7 \mu\text{L}$ a una temperatura entre 18 y 25°C (Figura 2.9). Razón por la cual, a lo largo del documento, se hace referencia al WCA (*water contact angle*).

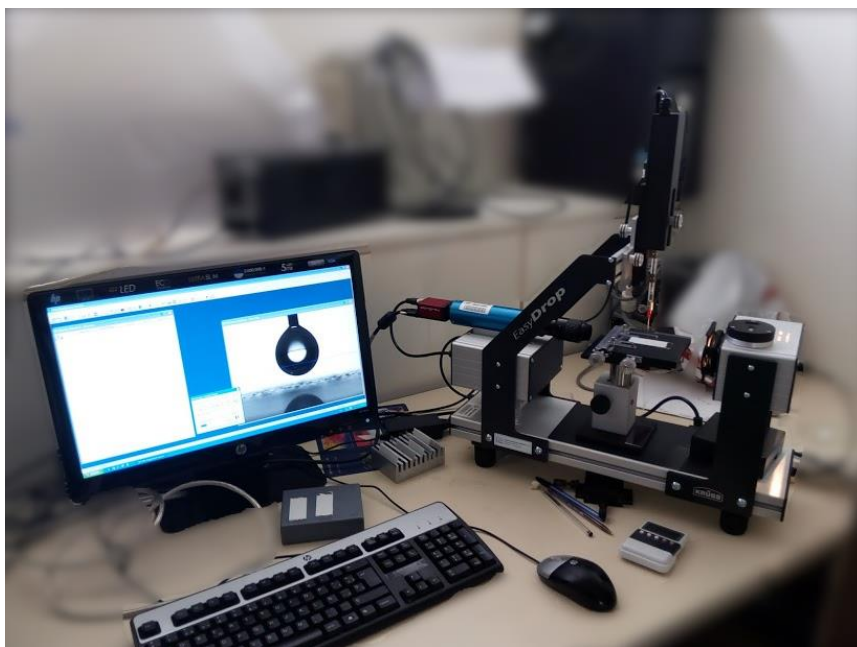
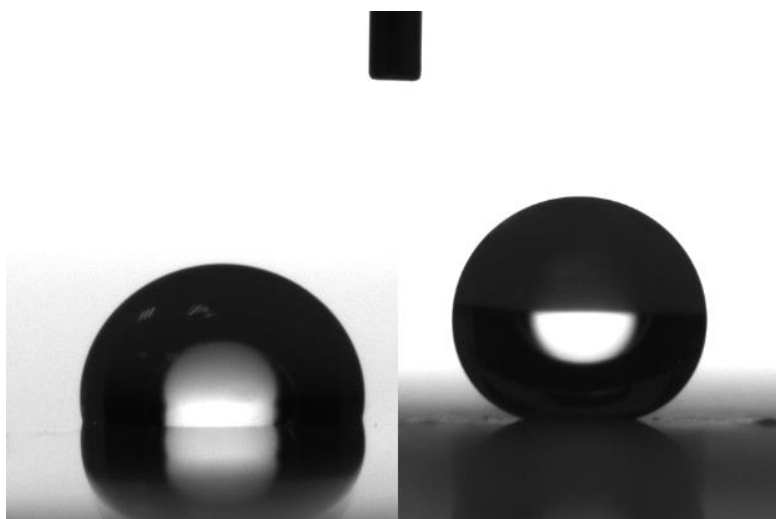


Figura 2.8. Goniómetro de ángulo de contacto DSA4 de Krüss.

Trabajando siempre con el mismo líquido no es posible conocer los valores de energía superficial de los materiales, ya que hay demasiadas incógnitas en la ecuación. Si bien es posible establecer una comparativa a nivel cualitativo en la afinidad de las superficies estudiadas.

Como ya se ha comentado en párrafos anteriores, las superficies reales presentan inhomogeneidades tanto a nivel químico como topográfico que provocan que el borde de la gota quede anclado en diferentes puntos de la superficie. Es por ello que las superficies reales no se ajustan al modelo ideal propuesto por Young. Esto acaba manifestándose como una histéresis en la medida del ángulo de contacto en función de si el borde de la gota avanza, retrocede o se mantiene estático. Para cuantificar dicha histéresis también existen varios métodos, los cuales presentan en común la necesidad de desplazar el perímetro de la gota por la superficie de una manera u otra.

Además del ángulo de contacto, en esta memoria se ha considerado relevante la medida del ángulo de retroceso. Este parámetro se ha registrado en modo dinámico, es decir, midiendo la evolución del ángulo de contacto a medida que se deja evaporar una gota depositada sobre la superficie de interés. Este proceso se detalla en el Capítulo III.



*Figura 2.9. Gotas de agua depositadas sobre dos superficies.
P2p a la izquierda y Po/T7O_35m/R2% a la derecha.*

2.2.6 Perfilometría mecánica

Los perfiles de rugosidad se recogen al desplazar una punta sujeta a una palanca a lo largo de la superficie a medir de manera que la topografía presente desplaza la punta verticalmente. Todos los movimientos quedan registrados en función de la posición vertical de la punta a lo largo de su desplazamiento horizontal.

En este trabajo, para la caracterización topográfica de la pintura comercial y de los recubrimientos con propiedades anti-hielo se ha hecho uso de un perfilómetro/rugosímetro MahrSurf PS 10 de la marca Mahr (Figura 2.10), equipado con una punta esférica de diamante de 2 μm de diámetro y siguiendo las indicaciones de la norma ISO 4288 [13].

Dicha norma establece la longitud del perfil a medir en función de la rugosidad detectada, en un proceso de medida iterativo y es por ello que a lo largo de este trabajo se han llevado a cabo la medida de perfiles de rugosidad entre 1.25 y 12.5 mm.



Figura 2.10. Rugosímetro MahrSurf PS10.

De donde se ha elegido reportar los valores de la rugosidad media aritmética (R_a) y la profundidad de rugosidad media (R_z) (Ecuación 2.1). La rugosidad promedio, R_a , se define como la media aritmética de todos los valores absolutos de las distancias del perfil de rugosidad desde la línea media dentro del tramo de medición [14] (Figura 2.11). Dicha ecuación es equivalente a un rectángulo de lados L y R_a , cuya área es igual a la suma de las áreas de picos y valles medidas desde el horizonte. De ahí que sea frecuente ver a R_a definido también de esta manera.

$$R_a = \frac{\int_{z=0}^L |f(z)| \cdot dz}{L} \quad ; \quad R_z = \frac{\sum_1^5 \Delta Z_i}{5} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

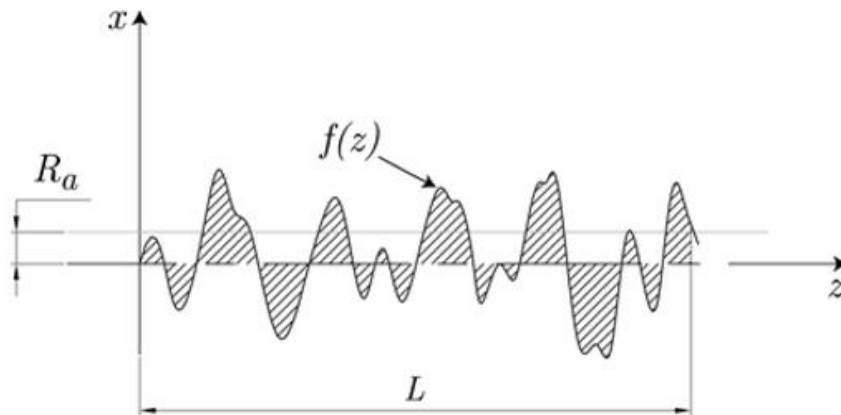


Figura 2.11. Representación del valor de R_a para un perfil de rugosidad.

La profundidad (o altura) promedio, R_z , por otra parte, está definida como el valor medio de las profundidades máximas (pico-valle) individuales de cinco subtramos consecutivos de medición [14] (Figura 2.12).

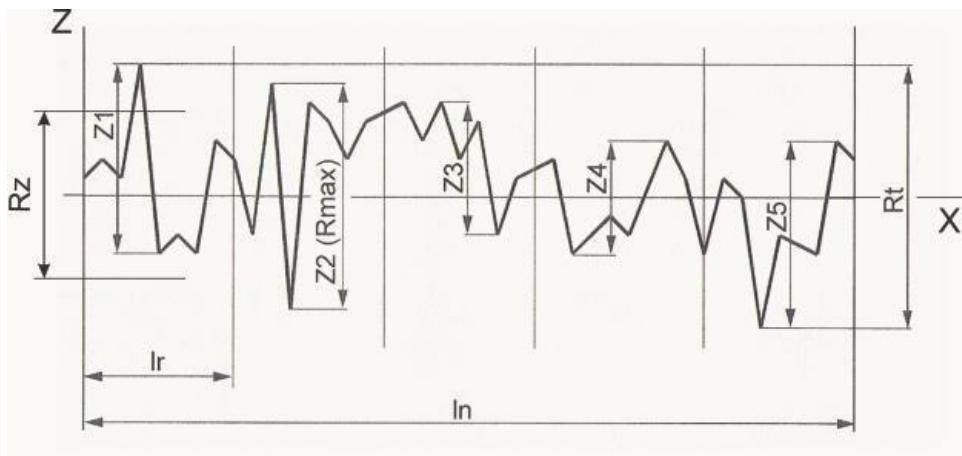


Figura 2.12. Representación del cálculo de R_z a partir de los valores de las alturas máximas de 5 subsecciones de un perfil de rugosidad.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) un haz de electrones es disparado sobre la muestra, enfocado con ayuda de una serie de lentes electromagnéticas hasta formar un delgado haz, que, posteriormente, es desplazado a lo largo de la superficie de interés siguiendo una trayectoria de líneas paralelas, e interaccionando con ella en el proceso. La interacción entre un haz de electrones y la muestra que se quiere estudiar puede dar lugar a multitud de procesos que poco a poco dispersan la energía recibida: electrones retrodispersados elástica e inelásticamente, electrones Auger, rayos X y catodoluminiscencia.

De todas las radiaciones emitidas por la muestra, solamente dos permiten el estudio de la topografía: los electrones retrodispersados y los electrones secundarios. En el primer caso, se recogen los electrones provenientes del haz incidente que han sido reflejados por la superficie de la muestra. Mientras que, en el segundo, los electrones son emitidos directamente por los átomos de la superficie, arrancados de esta por el haz incidente. La diferencia fundamental entre ambos es la energía con la que salen de la muestra. En el primer caso, desde centenares hasta miles de eV, mientras que, para los electrones secundarios, apenas unas decenas de eV. El registro de la cantidad de electrones de uno u otro tipo recibidos por el detector en función de la posición del haz permite confeccionar una imagen de la superficie de la muestra. Al emplear electrones como sonda en lugar de haces de radiación electromagnética, se pueden conseguir resoluciones nanométricas [15]. A su vez, empleando otras radiaciones, es posible indagar sobre la composición de las muestras destacando el uso extendido de los rayos X para tal fin (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX*).

En este trabajo se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido para ofrecer una primera aproximación de la topografía y morfología de los recubrimientos con nanopartículas funcionalizadas comerciales. Se han observado áreas significativas cubiertas por dichas partículas y se ha determinado el tamaño, forma y distribución de los posibles aglomerados. Lo cual no era posible a través de, por ejemplo, la microscopía óptica, dado el pequeño tamaño de las nanopartículas.

Los recubrimientos preparados se han estudiado con un microscopio JEOL JSM 6335F en modo de recolección de los electrones secundarios, con un potencial de aceleración del haz de 20 keV y equipado con un detector de EDX (Figura 2.13), disponible en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Centro que se encuentra adscrito al programa de centros de apoyo a la investigación de la UCM.

Dado el carácter aislante de las muestras, estas fueron previamente metalizadas con oro mediante el procedimiento estándar empleado por el técnico del equipo, que implica someter las muestras a un plasma de oro en el interior de una evaporadora.



Figura 2.13. Microscopio electrónico de barrido JSM 6335F de JEOL.

2.2.8 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*), a diferencia de las otras microscopías ya mencionadas en las que se emplea una partícula de una u otra naturaleza (fotones o electrones), se basa en la interacción electrostática ocurrida entre los átomos de dicha muestra y los de la punta del equipo, que dan lugar a la imagen topográfica de la muestra.

Para ello, el equipo consta de forma esquemática de una palanca conectada en un extremo a un actuador piezoeléctrico, mientras que, en el otro extremo, cuenta con una pequeña y afilada punta de silicio, un haz láser, un fotodiodo y un soporte para

la muestra accionado mediante componentes piezoeléctricos. La recreación tridimensional de la superficie de una muestra se construye como se haría con un perfilómetro. La punta se acerca a la superficie de la muestra hasta una distancia muy próxima. El haz láser incide en la punta y cuando las fuerzas interactuantes hacen curvar la palanca, esa variación se recoge en el fotodiodo [16].

Al desplazar la punta sobre la muestra se recogen las variaciones de esta curvatura en función de la posición. Con todos estos elementos se distinguen 2 modos de trabajo del AFM: contacto y no-contacto. La diferencia fundamental entre ambos reside en la forma en que la punta interactúa con la superficie.

En el modo contacto, la punta es apoyada sobre la muestra al tiempo que ésta es desplazada por toda la superficie examinada, cual perfilómetro. Sin embargo, esto suele provocar el rápido deterioro de la muestra y la punta, por lo que se hace inviable para muestras blandas o sensibles. Además, presenta muchos problemas debido a la afinidad que existe entre la superficie y la punta, que puede crear artefactos en las imágenes.

En el modo no-contacto, por otro lado, la punta es desplazada sobre la superficie, muy próxima a ésta, pero sin tocarla, al tiempo que oscila en su frecuencia de resonancia con una amplitud concreta. La interacción con la superficie hará cambiar la amplitud, la frecuencia o la fase de esta oscilación, y lo hará en mayor o menor medida en función de, entre otros factores, la distancia punta-superficie. Por lo que será posible detectar la topografía de esta. De esta manera se evita tocar la muestra para no dañarla, aunque los datos recogidos estarán, también, bajo la influencia de interacciones de otro tipo, como cambios de fase o de composición química, que aparecerán también como modificaciones en el contraste, aunque no sea posible identificarlas. Además, en ocasiones, suele ser necesario trabajar en condiciones de vacío de forma que lo que perciba la punta sea la superficie real y no la capa de contaminantes adheridos o adsorbidos a ésta (siendo el agua el más habitual). Este modo también recibe el nombre de amplitud modulada.

Una modificación de este último modo de trabajo conocido como modo *tapping* o repiqueteo, oscila, en cambio, con la frecuencia modulada golpeando suavemente la superficie de la muestra, obteniendo así las ventajas de los dos modos anteriores.

Tocar la superficie permite conocer la topografía sin la influencia de otros factores, mientras sigue siendo posible detectar los cambios de composición que se manifiestan como variaciones en la fase de la oscilación. Al no arrastrar la punta sobre la superficie, es una técnica algo menos agresiva, que no daña la muestra al tiempo que evita los problemas de los contaminantes adheridos.

Las imágenes recogidas a lo largo de este trabajo se han realizado en modo de *no-contacto* a temperatura ambiente y a presión atmosférica, usando puntas de silicio de unos 10 nm de radio con una frecuencia de resonancia entre 250 y 325 kHz. Los equipos encargados de la toma de datos han sido un microscopio Cervantes FullMode controlado por una electrónica modelo Dulcinea, ambos de Nanotec Electronica (Figura 2.14) y un microscopio Nanoscope Multimode con un controlador Nanoscope V de Digital Instruments® con un escáner tipo J (con un tamaño de escaneo máximo de 125 μm x 125 μm).

El tratamiento de los datos se ha llevado a cabo mediante el programa 'WSxM software' proporcionado por Nanotec [17].

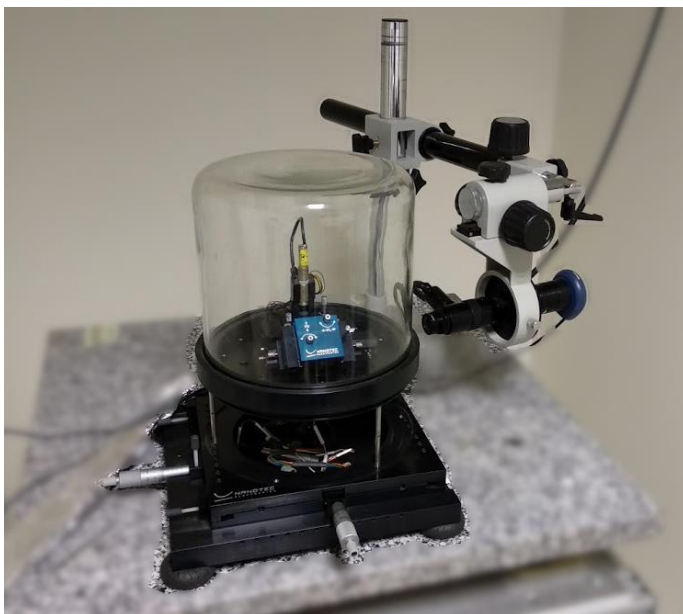


Figura 2.14. Fotografía del microscopio de fuerza atómica “Cervantes” utilizado en este trabajo.

2.2.9 Microscopía óptica

A lo largo de este trabajo se ha empleado la microscopía óptica para el control del espesor de los recubrimientos preparados, así como para caracterizar cualitativamente la morfología y las fases presentes en sus superficies. Para ello, se han empleado dos microscopios ópticos. Un microscopio Olympus BX60M y un Nikon Eclipse LV150, ambos capaces de alcanzar magnificaciones de hasta los 200 aumentos y capaces de trabajar en modo de reflexión, ya que las muestras preparadas son opacas (Figura 2.15).



Figura 2.15. a) Microscopio óptico Olympus BX60M. b) Microscopio óptico Nikon Eclipse LV150.

2.2.10 Corte enrejado

Sin duda, una de las condiciones que debe satisfacer cualquier tipo de recubrimiento es la de adherirse al sustrato que trata de proteger. Para comprobar dicha adhesión se han seguido las indicaciones de la norma ISO 2409. Pinturas y Barnices: Test del Corte enrejado [18], en la cual, se detalla el procedimiento para llevar a cabo la prueba del corte enrejado (Figura 2.16).

Esta prueba consiste en practicar una serie de cortes perpendiculares en forma de matriz cuadrada con una herramienta especializada con varias cuchillas dispuestas



Figura 2.16. Izquierda: Juego de herramientas para la ejecución del ensayo de corte enrejado según la norma ISO 2409. Arriba: Detalle de la cuchilla. Abajo: Detalle del patrón de cortes sobre una probeta.

a la distancia adecuada, de tal manera que la profundidad del corte cubre todo el espesor del recubrimiento, es decir, llega hasta el sustrato. Al hacerlo así, se crean una serie de sectores cuadrados de recubrimiento, únicamente conectados con el sustrato. Una vez practicados los cortes, se pega una cinta adhesiva para luego retirarla de un solo movimiento a velocidad constante y tirando de esta a un ángulo de 60°.

La capacidad adhesiva del recubrimiento se clasifica de manera cualitativa en uno de los 5 niveles definidos en la norma, en función del daño producido en el proceso de despegado de la cinta: si no se ha dañado, si se han despegado pequeños trozos de material solo de las esquinas de los sectores, si se han desprendido trozos de material próximos a las aristas, si se han perdido sectores completos o si se ha despegado la mayor parte del recubrimiento.

2.2.II Adhesión de hielo

En el epígrafe 2.2.5 Ángulo de Contacto se describe el equipo para estudiar la interacción de una superficie con el agua líquida mediante la energía de la interfase sólido-agua. La interacción entre el hielo y una superficie de interés se estudia como la adhesión entre ambos, habitualmente con medidas de la tensión a cortadura.

La bibliografía especializada tiene opiniones contrapuestas sobre la relación entre la hidrofobicidad y la hielofobicidad, concluyendo en muchos casos que no existe relación directa de una con la otra [19–22]. Se ha señalado en bastantes ocasiones que los mecanismos asociados a la adhesión del hielo tienen mucho más que ver con la topografía de la superficie y con sus propiedades mecánicas que con la energía con la que interaccionan las moléculas de la superficie. Y es por esta razón que se ha desarrollado un montaje para la medida directa de la adhesión del hielo a una superficie.

La necesidad o interés de desarrollar un montaje de estas características surge de comprobar que actualmente no hay una forma estandarizada de medir la adhesión del hielo a una superficie. En términos generales, las formas descritas en la bibliografía para medir esta propiedad implican un ensayo realizado sobre una probeta de superficie conocida que por medio de una célula de carga permite registrar la fuerza empleada en el momento de ruptura de la intercara hielo-superficie.

En este trabajo se diseñó un soporte de acero inoxidable capaz de alojar varias celdas Peltier y una probeta de dimensiones 100 x 150 mm y un espesor no superior a los 4 mm. El soporte, a su vez, se encontraba surcado por una oquedad a modo de serpentín, que permitía refrigerarlo mediante agua, que se introdujo a 7 °C mediante el empleo de una bomba de agua termostatzada. Con este dispositivo se ha conseguido suministrar energía a las celdas Peltier hasta que la temperatura en la superficie de la probeta fue de -15 °C. El soporte estaba pensado para ser capaz de formar cubitos de hielo sobre la superficie de ensayo con ayuda de unos moldes de teflón de área conocida, y, a su vez, permitir girar el sistema para ubicarlo en una máquina universal de ensayos con la que después han sido cizallados. En concreto se empleó una máquina Zwick/Roell Z010 que cuenta con una célula de carga calibrada en el rango de 0 a 10 kN (Figura 2.17).

De esta manera, se han recogido las curvas de tensión-deformación de los bloques de hielo al ser empujados de forma paralela a la superficie hasta el punto de provocar su separación de esta.

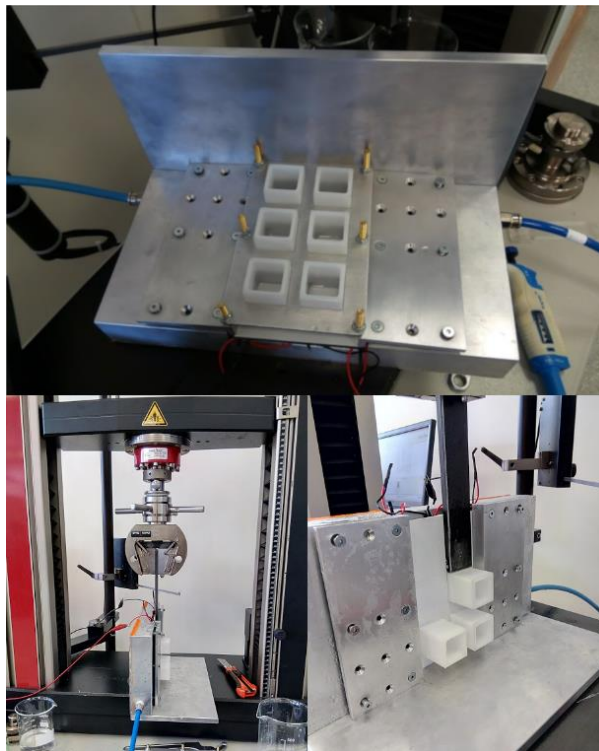


Figura 2.17. Arriba: Detalle del dispositivo para la medida de la adhesión del hielo a una superficie. Se observan los moldes para la preparación de los bloques de hielo. Abajo: Configuración de la máquina para la realización de los experimentos de cortadura.

2.2.12 Túnel de viento engelante (IWT)

En el presente trabajo se ha tenido la oportunidad de llevar a cabo un experimento en un túnel de viento engelante (*Icing Wind Tunnel*, IWT) habilitado en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), simulando unas condiciones ambientales más próximas a la realidad de las superficies de las aeronaves o de los aerogeneradores y menos benévolas que las que se dan en un laboratorio.

El túnel de viento es de sección abierta, por lo que el aire no es recirculado en el interior de una estructura cerrada, si no que consta de dos extremos abiertos, uno de los cuales está equipado con un ventilador que succiona el aire a través de toda la sección del túnel, tomándolo por un lado y expulsándolo por el otro. A la entrada del túnel se ubican dos dispensadores de agua atomizada, lo que permite crear nubes en su interior. La presión y caudal del agua en los dispensadores, que pueden

controlarse de forma separada, así como el caudal de aire circulando por el túnel, permiten variar el contenido de agua líquida de la masa de aire en el interior del túnel, así como el tamaño de gota promedio.

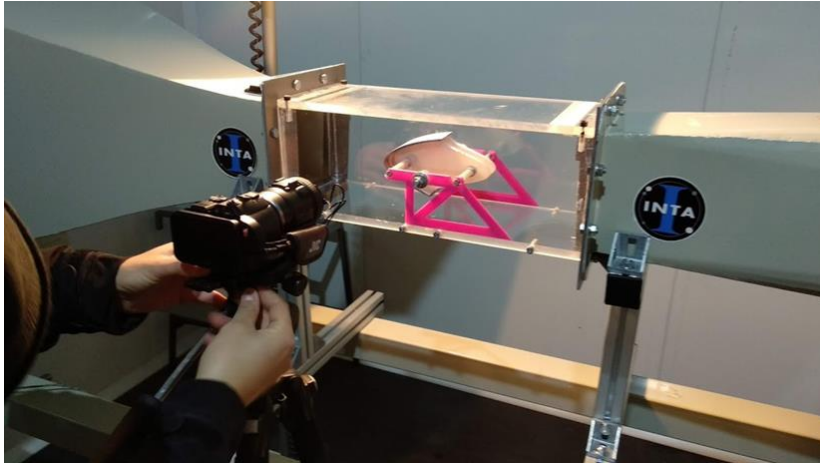


Figura 2.18. Detalle de la sección del túnel de viento donde se ubican las muestras para su ensayo.

Todo este sistema está construido en el interior de una gran cámara frigorífica capaz de alcanzar temperaturas de varias decenas de grados bajo cero. De esta manera, el aire que aspira el túnel es recirculado por la estancia manteniéndose a la temperatura deseada (Figura 2.18).

Las muestras fueron introducidas en la cámara climatizada 24 horas antes de los experimentos para permitir que alcanzasen una temperatura próxima a la inicial. Luego eran introducidas en el IWT donde se las expuso a condiciones meteorológicas simuladas para evaluar la cantidad de hielo formado sobre las mismas.

2.2.13 Resistencia a la erosión

Por último, también en línea con los preceptos industriales de escalabilidad e interés en un posible desarrollo posterior, se han sometido los recubrimientos a una prueba de resistencia a la erosión, para lo cual se ha adaptado la norma ASTM G76-18: Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets [23].

Empleando una cámara de arenado y una arenadora modelo MPS suministrada por MPA, mostradas en la Figura 2.19, se han expuesto los diferentes recubrimientos al efecto erosivo de partículas de olivino de 200 μm propulsadas por un chorro de aire a 15,5 m/s y en una concentración 1,7 g/s. Este ensayo ha permitido comparar la resistencia a la erosión de los diferentes recubrimientos, ubicados a 20 cm de la boquilla de la máquina de arenado (Figura 2.19).



Figura 2.19. Equipo de arenado mediante aire a presión.

2.3. Bibliografía

- [1] J.B. Bajat, Z. Kačarević-Popović, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on galvanized steel and steel modified by Zn-Ni alloys, *Prog. Org. Coatings*. 39 (2000) 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00127-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00127-2).
- [2] S. Sharifi Golru, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.148>.
- [3] Z.Ž. Lazarević, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, D.M. Dražić, Determination of the protective properties of electrodeposited organic epoxy coatings on aluminium and modified aluminium surfaces, *Corros. Sci.* 47 (2005) 823–834. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.016>.
- [4] S.I.A. Halim, C.H. Chan, L.H. Sim, Thermal Properties and Intermolecular Interaction of Blends of Poly(ethylene oxide) and Poly(methyl acrylate), *Macromol. Symp.* 365 (2016) 95–103. <https://doi.org/10.1002/masy.201650011>.

- [5] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst*. 88 (1963) 906. <https://doi.org/10.1039/an9638800906>.
- [6] W. Yang, D. Guan, J. Liu, Y. Luo, Y. Wang, Synthesis and characterization of biodegradable linear shape memory polyurethanes with high mechanical performance by incorporating novel long chain diisocyanates, *New J. Chem.* 44 (2020) 3493–3503. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06017K>.
- [7] C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 1589–1611. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>.
- [8] R.K. Roeder, Mechanical Characterization of Biomaterials, in: *Charact. Biomater.*, Elsevier, 2013: pp. 49–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415800-9.00003-6>.
- [9] G.C. Papanicolaou, S.P. Zaoutsos, Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites, in: *Creep Fatigue Polym. Matrix Compos.*, Elsevier, 2011: pp. 3–47. <https://doi.org/10.1533/9780857090430.1.3>.
- [10] M. Bercea, L.M. Gradinaru, I. Plugariu, M. Mandru, D.L. Tigau, Viscoelastic behaviour of self-assembling polyurethane and poly(vinyl alcohol), *Polym. Int.* 69 (2020) 149–155. <https://doi.org/10.1002/pi.5928>.
- [11] Z.M. Khoshhesab, Reflectance IR Spectroscopy, in: *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/37180>.
- [12] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *J. Nat. Philos. Chem. Arts.* 14 (1805) 158. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- [13] International Organization for Standardization, ISO 4288:1998 Geometrical Product Specifications (GPS). Surface Texture: Profile Method. Rules and procedures for the assessment of surface texture., (1998).
- [14] Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN), DIN 4768: Determination of values of surface roughness parameters Ra, Rz, Rmax using electrical contact (stylus) instruments Concepts and measuring conditions, (1990).
- [15] I.M. Watt, The principles and practice of electron microscopy, Cambridge University Press, Cambridge, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170529>.
- [16] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic resolution with atomic force microscope, *EPL*. (1987). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/3/12/006>.
- [17] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 13705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [18] International Organization for Standardization, ISO 2409:2007 Paints and varnishes — Cross-cut test, (2007).

-
- [19] K.K. Varanasi, T. Deng, J.D. Smith, M. Hsu, N. Bhate, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 3. <https://doi.org/10.1063/1.3524513>.
- [20] A.J. Meuler, J.D. Smith, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Relationships between water wettability and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 3100–3110. <https://doi.org/10.1021/am1006035>.
- [21] S.A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose, X.W. Du, Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?, *Langmuir*. 27 (2011) 25–29. <https://doi.org/10.1021/la104277q>.
- [22] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*. 25 (2009) 8854–8856. <https://doi.org/10.1021/la901439c>.
- [23] ASTM International, ASTM G76-18, Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets, West Conshohocken, PA. (2018). <https://doi.org/10.1520/G0076-18>.

Capítulo III

Caracterización de la pintura comercial y sus precursores

Como ocurre en cualquier proceso de modificación, el primer paso es la caracterización del sistema de partida. En este caso particular, este sistema comprende a la pintura ALEXIT 411-77; un recubrimiento comercial de poliuretano de uso muy extendido.

El presente capítulo expone diversas propiedades de este material y, más en concreto, de su proceso de polimerización, necesarios para comprender las modificaciones expuestas en los capítulos siguientes.

3.1. Introducción

El objetivo último de este proyecto de colaboración es el diseño de un método de preparación de un recubrimiento que sea industrialmente interesante. La incorporación de dicho proceso debe suponer el menor esfuerzo posible desde el punto de vista económico, para que la industria pueda considerar implementarlo de manera realista. Por esta razón (la economía de procesos y recursos), a lo largo de este trabajo, se decide modificar los materiales y procesos ya en uso con el fin de incorporar las nuevas funcionalidades, en lugar de idear un método totalmente nuevo con nuevos materiales y procesos de aplicación.

Es por ello que, pensando en un uso aeronáutico de estos recubrimientos, la primera pregunta a la que se hizo frente fue: ¿Cómo se pinta un avión actualmente?

Y la respuesta es relativamente sencilla: Se hace mediante pulverización. Empleando pistolas de aire comprimido, que atomizan y proyectan sobre el sustrato la mezcla precursora del polímero que conformará la capa de recubrimiento. Donde uno de los materiales utilizados es la pintura ALEXIT 411-77 de Mankiewicz de base poliuretano. De manera similar a otros barnices o pinturas poliméricas comunes, como por ejemplo las de base epoxídica [1], las pinturas de poliuretano, como la ALEXIT 411-77, se comercializan como sistemas multicomponente, que al reaccionar dan lugar a un polímero termoestable. En concreto, este recubrimiento se prepara a partir de una mezcla tricomponente que, al reaccionar, forma una red polimérica tridimensional de grupos uretano.

El primer paso de este trabajo es por lo tanto, determinar los componentes principales de la pintura, lo que permitirá comprender mejor la reacción que ocurre entre ellos cuando se encuentran y posteriormente será de utilidad para proponer formas de alterar dicha reacción y la red que es generada como producto de la misma. Sin embargo, la composición completa de la pintura no se facilita en su etiquetado, aunque es posible identificar parte de los componentes a partir de diversas técnicas espectroscópicas como el FTIR.

3.2. Espectroscopía Infrarroja

Como ocurría con el agua añadida a la mezcla precursora de la imprimación, el disolvente tiene como única finalidad regular la viscosidad de la mezcla final de los componentes (Véase 2.1.1. *Acondicionamiento del sustrato*). Se intenta que sea suficientemente fluida para ser aplicada mediante una pistola de aire comprimido, pero sin llegar a ser tan fluida que pueda resbalar durante el proceso de reticulación del polímero. Tanto es así que el fabricante ofrece un rango de concentraciones en las que se puede añadir este solvente a la mezcla final en función de la viscosidad deseada para su aplicación ya sea mediante pistola, rodillo o brocha, permitiendo además regular la cantidad de material depositado.

El espectro infrarrojo del disolvente revela que es una mezcla de dos sustancias: N-butil-acetato y acetilacetona (Figura 3.1), tal y como se ha podido comprobar a partir de los espectros ya reportados en la base de datos del AIST [2] para ambas sustancias. En la figura se asignan las señales más destacables de cada molécula. Las señales en 1738 cm^{-1} y 1244 cm^{-1} , en verde, corresponden al N-butil-acetato, mientras que la señal en 1616 cm^{-1} , en morado, corresponde a la acetilacetona.

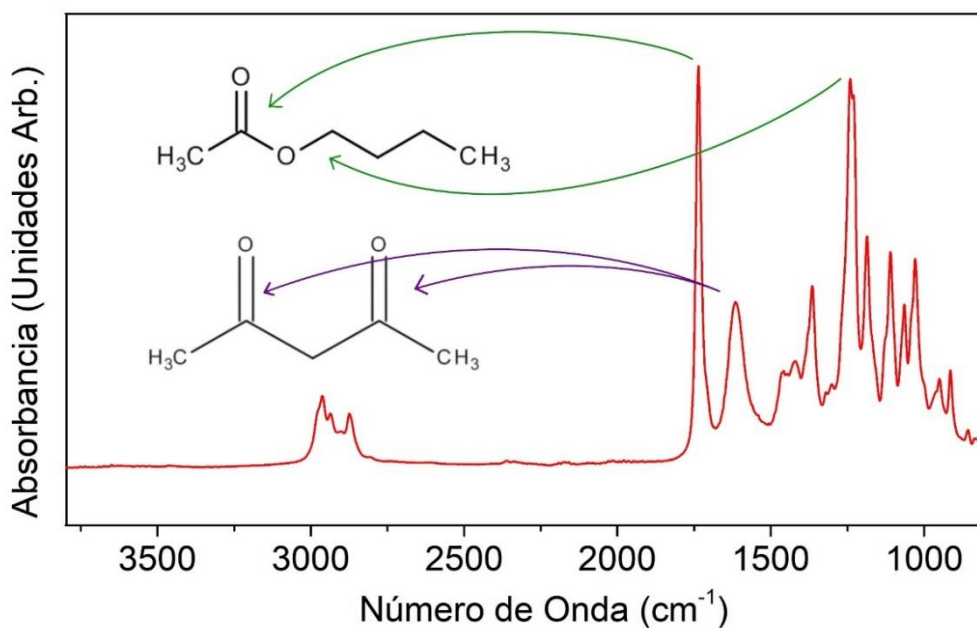
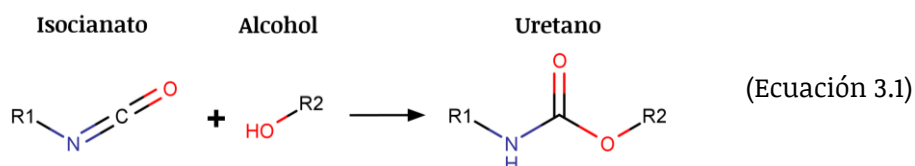


Figura 3.1. Espectro IR del solvente.

El endurecedor, por otro lado, viene identificado como hexametilendiisocianato (HDI). Donde el grupo isocianato es el responsable de la posterior formación del grupo uretano (Ecuación 3.1), por lo que no es extraño encontrarlo en la formulación.



El espectro de IR del contenido de este envase (Figura 3.2) revela una señal, en concreto la que aparece a 1678 cm^{-1} (Figura 3.2, *señalada en naranja*), que no corresponde a la molécula de HDI. Por lo que parece que hay una sustancia desconocida en la mezcla, siendo además la señal más intensa del espectro. El resto de señales son atribuibles al HDI [2] donde se destaca el pico en 2268 cm^{-1} (marcado en morado) correspondiente al grupo isocianato.

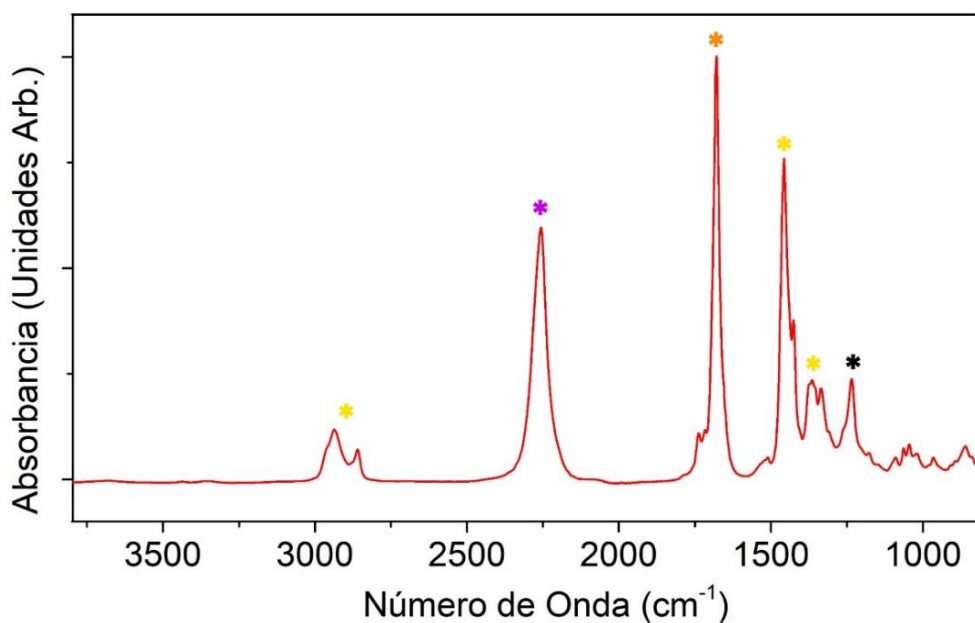


Figura 3.2. Espectro IR del endurecedor. Las asignaciones de cada señal se correlacionan mediante código de colores con la Figura 3.3.

Sin embargo, sólo se ha encontrado una señal anómala. El resto de las señales que aparecen en esta sustancia desconocida se encuentran solapando con las correspondientes al HDI.

La señal mencionada concuerda con la señal asociada a la vibración del enlace $C=O$ de un isocianurato [3,4], por lo que es razonable suponer que se ha hecho reaccionar entre sí a una parte de los grupos isocianato presentes en el HDI para formar el isocianurato correspondiente [5] (Figura 3.3, correlacionada mediante colores con la Figura 3.2), manteniendo el resto de los grupos funcionales presentes intactos. Lo que explica la aparición de esa señal a 1678 cm^{-1} sin alterar el resto de señales.

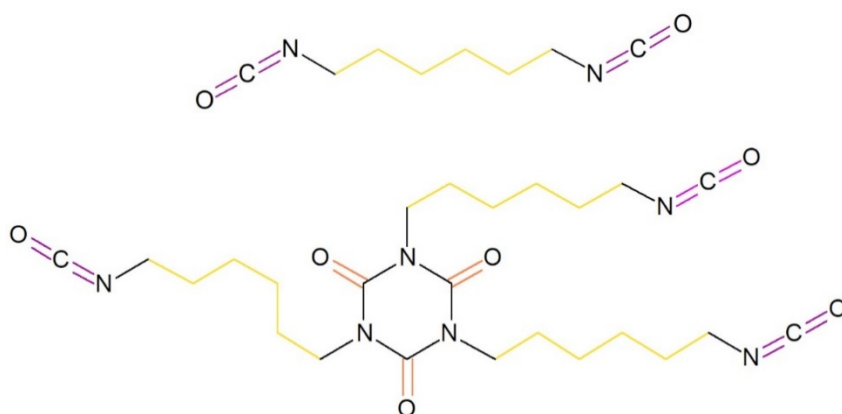


Figura 3.3. Esquemas moleculares del Hexametilendiisocianato (HDI) [arriba] y del isocianurato derivado del HDI [abajo].

Por otro lado, es conocido que el grupo isocianato es altamente reactivo [5,6], y que presenta capacidad para combinarse con una buena variedad de grupos funcionales, que incluyen algún derivado de sus propias reacciones: agua, amoníaco, alcoholes,

tioles, ureas, uretanos, biurets... e incluso, es capaz de reaccionar con otros grupos isocianato (Figura 3.4). Por tanto, si el producto resultante de la reacción del isocianato en el seno de la pintura es un (poli)uretano, tal y como se demuestra más adelante, lo razonable será encontrar algún alcohol en el componente base.

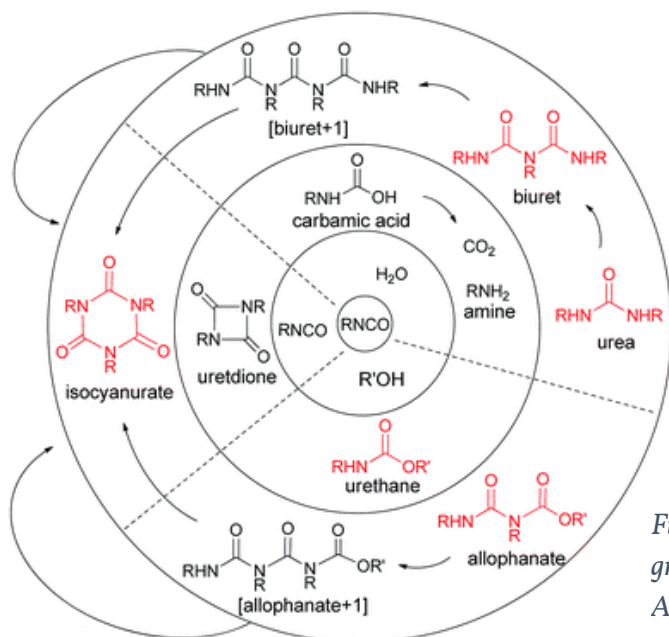


Figura 3.4. Reacciones habituales del grupo isocianato. Imagen extraída de [5]. Avanzar un círculo hacia fuera supone reaccionar con un grupo isocianato.

Sin embargo, el componente base es el que presenta el espectro infrarrojo más complejo, pues en este componente es donde se encuentran los aditivos que cumplen otras funciones más allá de conformar la red polimérica: pigmentos, espesantes, antiespumantes, intumescentes, retardantes de llama... cuya naturaleza y concentración de nuevo se desconoce dado que el fabricante no lo indica en el correspondiente etiquetado.

Aun así, a partir de dicho espectro se puede afirmar que la base contiene una de las sustancias empleadas como solvente, en concreto, el N-butil-acetato. Esto se deduce de las señales destacadas en verde de la Figura 3.5, ubicadas a 1744 cm^{-1} y 1248 cm^{-1} .

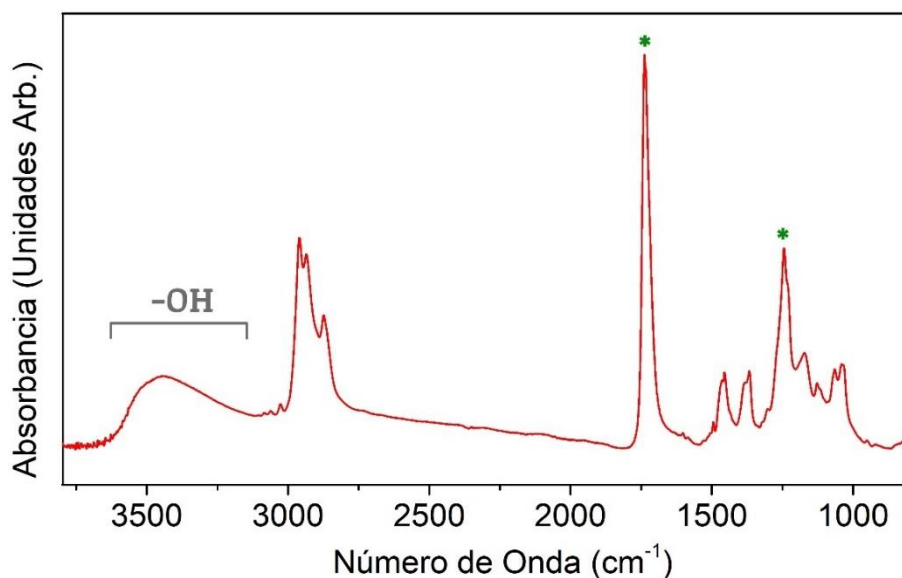


Figura 3.5. Espectro IR del componente base de la pintura ALEXIT 411-77.

Asimismo, se encuentra también una banda ancha centrada en 3460 cm^{-1} que corresponde a la presencia de algún grupo alcohol ($-\text{OH}$) en la molécula reactiva [3], esperablemente más de dos por molécula, con los que dar lugar a un polímero termoestable. Existe bibliografía sobre el uso de macromoléculas hidroxiladas como el polietilenglicol o el almidón-glicosilado [7,8], que en este tipo de sistemas precursores de polímeros permite la creación de redes moleculares tridimensionales menos entrecruzadas y por tanto más flexibles. Por lo que se puede esperar la presencia en este componente de alguna molécula semejante.

Resumiendo, las señales infrarrojas conocidas, así como la asignación a los diferentes grupos funcionales presentes, quedan recogidas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.

Señales principales de los espectros IR de los componentes de la pintura ALEXIT 411-77

Solvente			Componente Base			Endurecedor		
Señal	Abs (%rel)	Asignación	Señal	Abs (%rel)	Asignación	Señal	Abs (%rel)	Asignación
Num. Onda (cm ⁻¹)			Num. Onda (cm ⁻¹)			Num. Onda (cm ⁻¹)		
2900-3100	20	-C-H ₃	3458 (ancha)	25	-O-H	2936	26	-C-H ₃
2875	20	-C(O)-C-H ₃ Butilacetato	2875	20	-C(O)-C-H ₃ Butilacetato	2859	20	-C-H ₃
1744	100	-C=O Butilacetato	1743	100	-C=O Butilacetato	2268	85	-N=C=O
1626	35	-C=O Acetilacetona	--			1679	100	Isocianurato
1368	40	-C-C=O	--			1457	90	-C-H ₃
1248	50	-C-O- Butilacetato	1248	50	-C-O- Butilacetato	1234	13	-C-NCO

A medida que avanza la reacción (Figura 3.6), como era previsible, se detecta que la señal propia de los grupos alcohol (3458 cm⁻¹) va perdiendo intensidad así como la del grupo isocianato (2268 cm⁻¹). Al mismo tiempo, aparecen dos señales nuevas: una ancha centrada en 3366 cm⁻¹ y otra en 1531 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión del enlace N-H del grupo uretano [3,9].

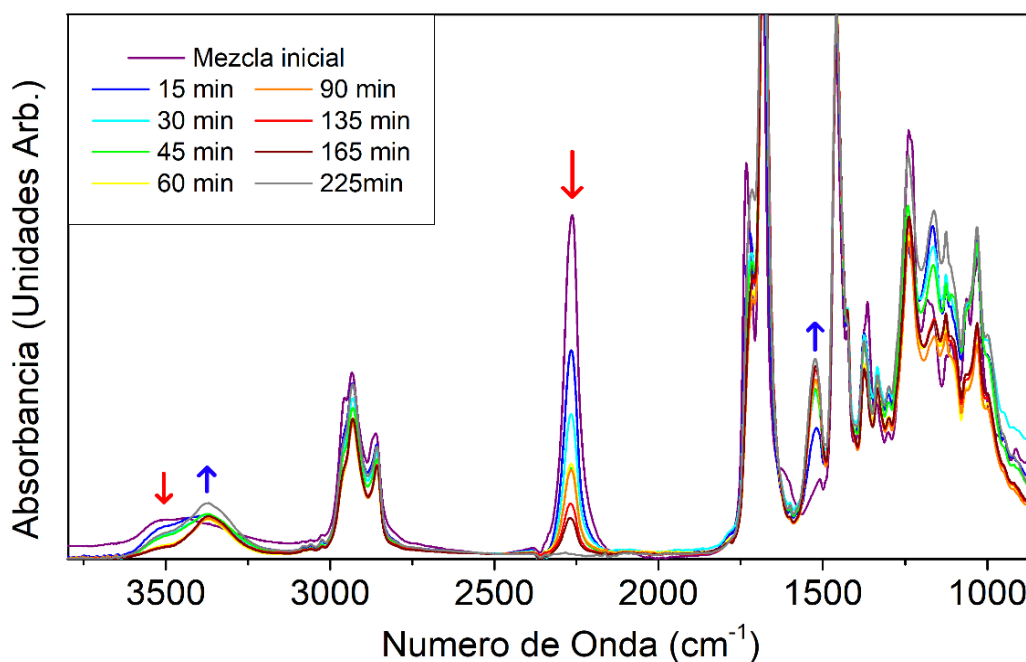


Figura 3.6. Espectros IR de la mezcla de los componentes a medida que avanza la reacción a 70°C.

Al registrar el área bajo la curva en las señales detectadas a 2268 y 1531 cm^{-1} es posible estudiar el avance de la reacción (Figura 3.7). Dicho valor debe ser normalizado para corregir variaciones en el espectro asociadas a factores ajenos a la reacción de polimerización, como la calidad del contacto de la muestra con el diamante del accesorio ATR, la cantidad de solvente evaporado o el efecto de los gases ambientales como el CO_2 y el H_2O , parámetros que varían a lo largo del experimento. Esta normalización se lleva a cabo dividiendo el valor del área bajo la curva en las bandas de interés entre el área bajo la curva de la señal a 1679 cm^{-1} correspondiente al grupo isocianurato, que no se ve alterado durante la reacción.

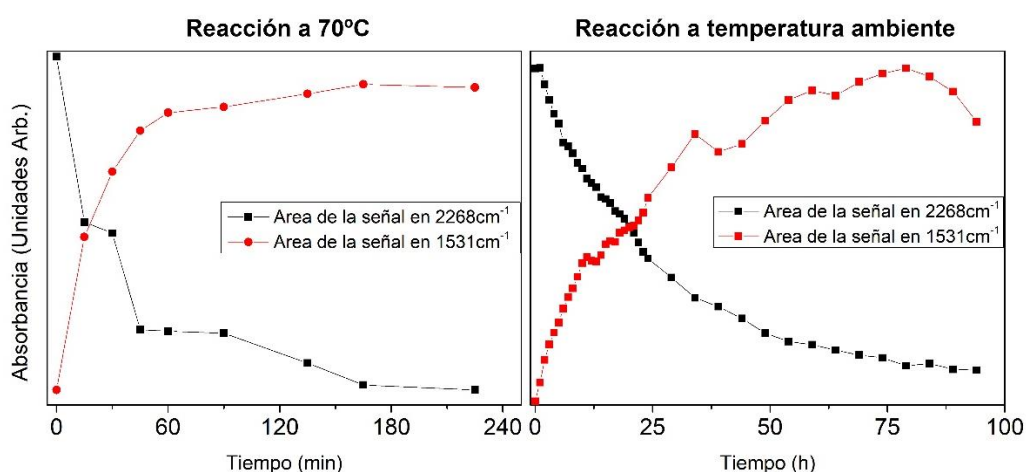


Figura 3.7. Evolución de las bandas de IR asociadas a grupos funcionales que intervienen en la reacción.

De este modo, al observar la variación de las señales indicadas a lo largo del tiempo, se aprecia como la reacción alcanza un grado de avance superior al 80% en la primera hora, cuando tiene lugar a 70°C , y al día y medio, cuando se deja reaccionar a temperatura ambiente. Si bien es necesario señalar que, a temperatura ambiente, la señal del grupo isocianato (2268 cm^{-1}) no llega a desaparecer por completo, lo que significa que, a esta temperatura, la reacción no tiene un rendimiento del 100%. Este fenómeno se corresponde con el comportamiento normal de las reacciones de polimerización de los polímeros termoestables [10–12].

En la Figura 3.6 también se puede observar la disminución de la intensidad relativa de las señales a 1744 o 1244 cm^{-1} , que corresponden al solvente, que lentamente se evapora abandonando la mezcla y no forma parte de la matriz polimérica final.

3.3. Termogravimetría

Como se ha señalado al inicio del epígrafe anterior, el componente etiquetado como *disolvente* tiene como única función ajustar la viscosidad de la mezcla final, para adecuarla al proceso de aplicación escogido: brocha, rodillo, pistola de aire comprimido, etc. Es decir, las sustancias que lo componen no forman parte del polímero resultante y por tanto deben ser eliminadas de la mezcla de alguna forma. Si bien es cierto que se ha comprobado mediante FTIR (Sección 3.2.) que el solvente se evapora de la mezcla; mediante dicha técnica no se ha podido saber con certeza en qué momento ocurre esta evaporación. Por ello se recurre a la termogravimetría.

La pintura resulta de una mezcla inicial de tres componentes, en la cual el tanto por ciento en masa de cada uno de ellos es: 61:21:18 [base : endurecedor : solvente]. Por lo que se puede pensar que, si todo el solvente presente ha de volatilizarse antes, durante o después del curado del polímero, esta mezcla debe perder un 18% de su masa (Figura 3.8).

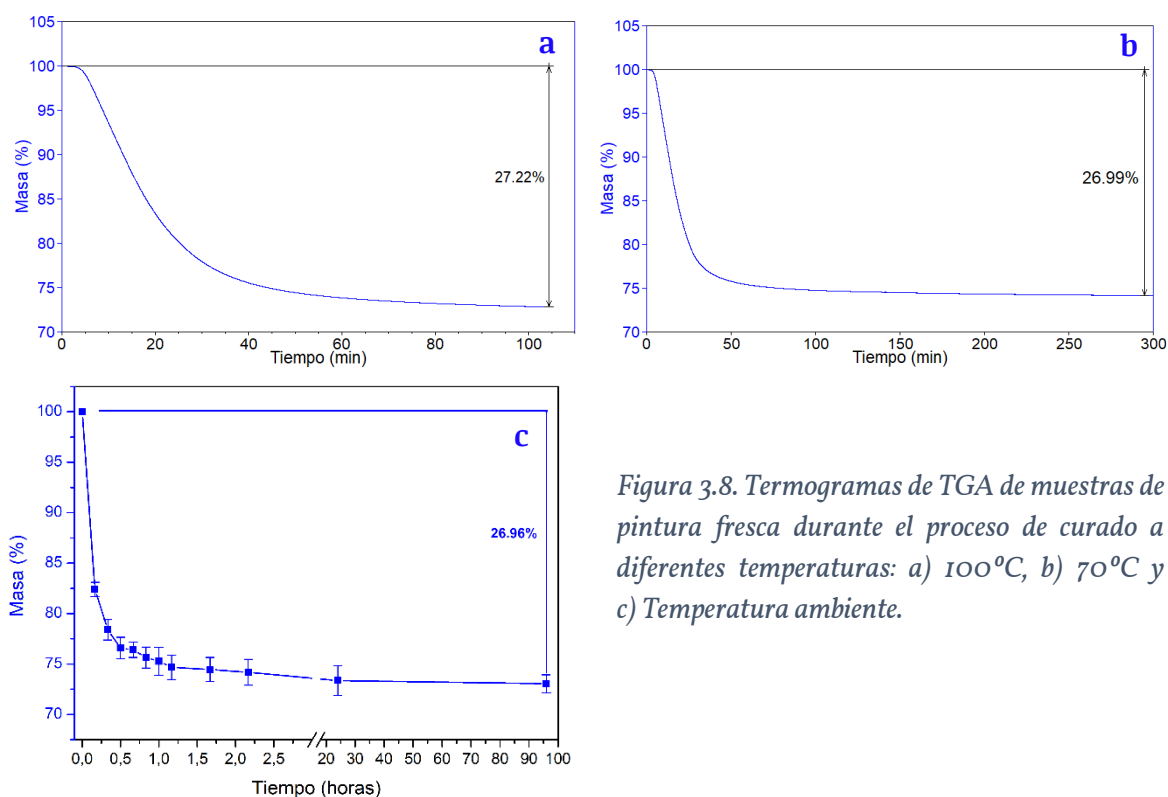


Figura 3.8. Termogramas de TGA de muestras de pintura fresca durante el proceso de curado a diferentes temperaturas: a) 100°C, b) 70°C y c) Temperatura ambiente.

Y, efectivamente, hay un proceso de volatilización, donde se pierde un 27% de la masa inicial, mucho más que el supuesto 18%. Esta pérdida es independiente de la temperatura a la que se lleve a cabo el curado (Figura 3.8), cambiando únicamente la velocidad a la que las muestras pierden dicha masa en cada caso. Ahora bien, no se debe olvidar, como se demuestra en la sección de FTIR, que el componente base contiene, a su vez, una de las sustancias empleadas en el solvente, el N-butil-acetato.

Se somete entonces una alícuota de dicho componente base a un experimento de termogravimetría a una temperatura constante de 100°C con el fin de evaporar todo el N-butil-acetato presente en un periodo de tiempo razonable (Figura 3.9). Suponiendo que ésta es la única sustancia volátil del componente base.

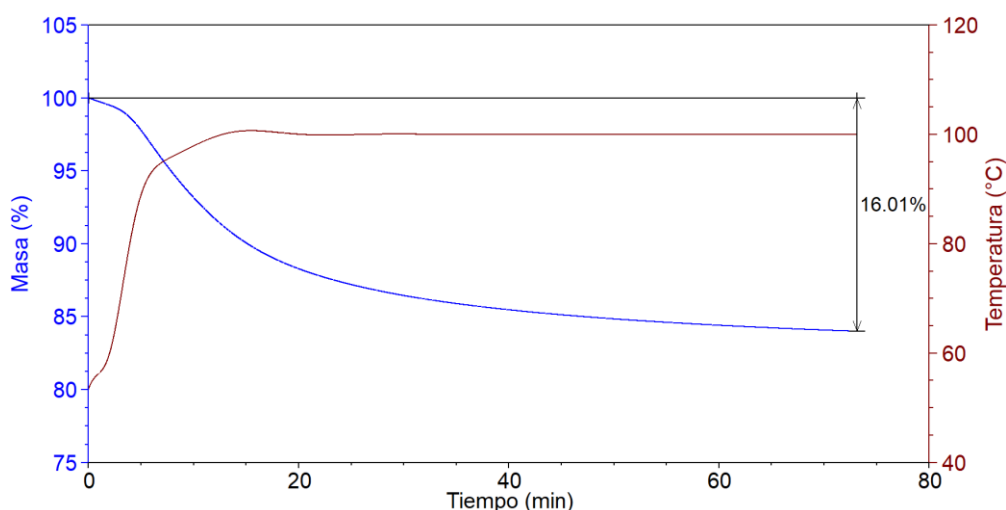


Figura 3.9. Termograma del componente base durante un experimento de TGA a 100°C.

De este termograma se extrae que el 16% de su masa es material volátil. Lo que da sentido a los resultados obtenidos en los termogramas de la mezcla de componentes, pues significa que la cantidad total de disolvente, respecto de la masa total de la mezcla de los 3 componentes, es del 27.8%. Este valor coincide con las pérdidas de masa indicadas en la Figura 3.8.

Se puede concluir entonces que todo el solvente es eliminado de la mezcla y que esta evaporación termina antes de la formación del polímero. Para las temperaturas de proceso habituales, 25°C o 70°C, la mayor parte del solvente es eliminado en 2 horas, mientras que la reacción de curado tiene lugar durante más tiempo, como se expone en el epígrafe 3.5. *Calorimetría*.

Así mismo, se han sometido al experimento de degradación térmica varias muestras de pintura curadas en condiciones de temperatura ambiente (Figura 3.10) y a 70 °C, de las que se extrae que la temperatura de degradación del material es de $328,2 \pm 2,8$ °C.

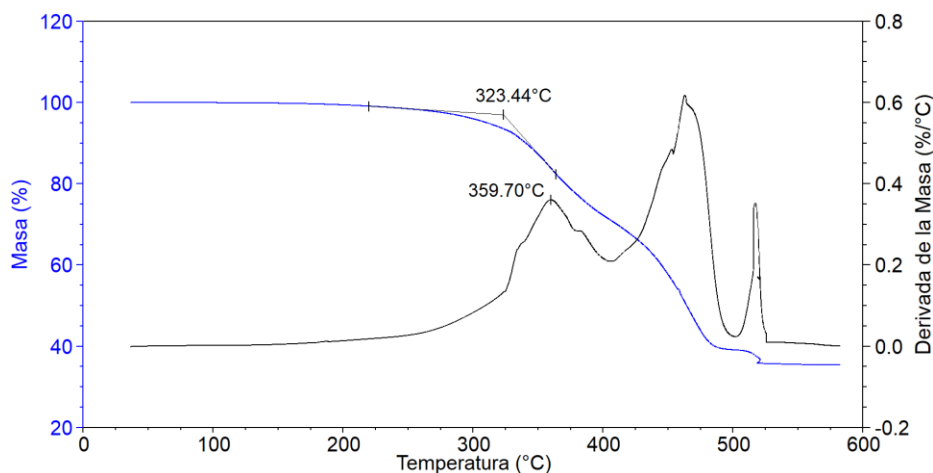


Figura 3.10. Termograma de TGA durante una rampa de temperatura hasta 600 °C de una muestra de pintura curada a temperatura ambiente (en azul) y la derivada de la masa respecto de la temperatura (en negro).

3.4. Reología

Algunas de las modificaciones de la pintura propuestas en capítulos posteriores implican ubicar material sólido sobre la capa de recubrimiento polimérico, de forma que quede embebido pero expuesto. Alcanzar esta morfología ha supuesto evaluar y comprender el cambio que experimenta en sus propiedades mecánicas la mezcla de componentes durante el proceso de polimerización. Como ya se ha comentado anteriormente, a lo largo del proceso de pintado se pasa de un líquido que fluye a través de la pistola con la que es aplicado, hasta el recubrimiento sólido que protege al sustrato.

Para este menester, la reología ha resultado ser el experimento idóneo, pues estudia uno de los comportamientos físicos extensibles a todos los materiales, tanto líquidos como sólidos: el comportamiento de un material frente a un esfuerzo (habitualmente de tipo cortante), es decir, su capacidad para deformarse de forma elástica o plástica, o en otras palabras, su viscoelasticidad.

La deformación de un material se deberá siempre a la actuación de una fuerza que, en su forma más simple, puede describirse como se muestra en la Figura 3.11.

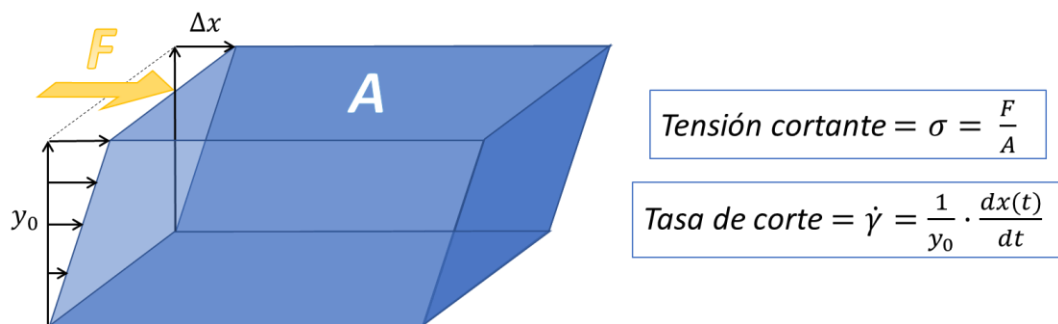


Figura 3.II. Esquematización de una deformación a cortadura o cizalla de un material.

Los materiales elásticos ideales (o cualquier material dentro de su límite elástico) se rigen por la Ley de Hooke (Ecuación 3.2), la cual establece que la deformación es proporcional a la tensión aplicada (σ):

$$\text{Ley de Hooke} \Rightarrow \Delta x = y_0 \cdot \frac{\sigma}{G} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Reordenando: $F = \frac{A}{y_0} \cdot \Delta x \cdot G$

Sufriendo una deformación (Δx), independientemente del tiempo que esta fuerza (F) sea aplicada. La constante de proporcionalidad entre ambas magnitudes dependerá por tanto de la geometría de la pieza a deformar ($\frac{A}{y_0}$) y una constante denominada módulo elástico (G), que representa la capacidad del material a oponerse a dicha deformación elástica. Recuperando además su forma original al retirar dicha fuerza.

Por el contrario, los materiales plásticos o viscosos, se rigen por la Ley de Newton (Ecuación 3.3); en la que la deformación, en este caso permanente, depende de la fuerza aplicada, pero también del tiempo de aplicación de la misma.

$$\text{Ley de Newton} \Rightarrow \Delta x = \Delta t \cdot \dot{\gamma} \cdot \frac{y_0}{\eta} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Reordenando: $F = \dot{\gamma} \cdot \eta \cdot A$

Donde lo que se mantiene constante durante la aplicación de la fuerza (F), no es la deformación (Δx), si no la tasa de corte ($\dot{\gamma}$). Y como en el caso de los materiales elásticos esta proporcionalidad depende de la geometría y una constante que representa una propiedad intrínseca de material. En este caso la capacidad para asimilar a dicha deformación y hacerla permanente, llamada viscosidad (η).

Los materiales viscoelásticos (categoría en la que se engloban la enorme mayoría de los materiales conocidos), serán por tanto aquellos que presenten un comportamiento intermedio entre los dos descritos antes, donde el desplazamiento depende a la vez de la tensión aplicada y del tiempo que se aplica, o, dicho de otro modo, del módulo elástico y de la viscosidad del material. Por lo que la clasificación cotidiana entre líquidos y sólidos (en definitiva, la capacidad para fluir) es una propiedad de los materiales que para bastantes sustancias depende del tiempo de observación.

Un ejemplo podría ser el antonomástico experimento de la gota de brea o alquitrán [13], en el cual un material aparentemente sólido gotea a lo largo de los años, pues realmente se trata de un líquido extremadamente viscoso. Esto ocurre porque las enormes moléculas lineales poliméricas que componen el material deben desplazarse unas respecto de otras para permitir la deformación macroscópica del material.

Ese tiempo necesario para el desplazamiento relativo de cadenas se conoce como tiempo de relajación (τ). E involucra la relajación de las tensiones asumidas por el material al ser deformado de forma elástica o reversible pasando a ser una deformación plástica o irreversible, al adoptar las cadenas nuevas configuraciones con menor energía. Como cabe esperar, τ depende de la temperatura, pues el desplazamiento relativo de las moléculas se ve favorecido mediante la vibración intrínseca de las mismas. Como depende también la viscosidad de la temperatura, que no deja de ser la manifestación macroscópica de este proceso de relajación microscópico.

De ahí que sea posible moldear el alquitrán cuando está caliente, pues su viscosidad disminuye. Y, a la inversa, es posible reducir la temperatura hasta llegar al punto en el que la energía de la vibración es tan baja que no será suficiente para permitir la movilidad de aquellas cadenas de gran tamaño y muy entrecruzadas. Perdiéndose de este modo la capacidad de relajar las tensiones, pasando así de un estado viscoso o plástico, a otro más elástico o rígido. Esta temperatura recibe el nombre de temperatura de transición vítrea (T_g , del inglés *glass transition temperature*) y supone una transición de fase de segundo orden.

A su vez, es necesario poner de manifiesto la equiparación que puede hacerse entre las variables temperatura y tasa de corte. A efectos del comportamiento mecánico es semejante disminuir la temperatura, lo cual aumenta τ ; que aumentar la tasa de corte

(es decir, disminuir el tiempo de observación al aplicar fuerzas a velocidades mayores). Lo que significa que para cualquier fluido existe una tasa de corte tal que el material deja de actuar como un fluido y comienza a actuar como un material rígido.

Como ya se expuso en la Sección 2.2.3, los ensayos de reología realizados se efectuaron en modo oscilatorio, donde la deformación aplicada es variada de forma sinusoidal (Figura 3.12) con una frecuencia determinada (ω):

$$x = x_{\infty} \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Mientras que se registra la respuesta del material, en forma de tensión o resistencia, que oscila a la misma frecuencia, donde el comportamiento viscoelástico se caracteriza por la presencia de un desfase (δ) entre el movimiento del plato “actuador” (deformación aplicada) y la respuesta de la muestra:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde δ toma valores entre 0° , para materiales rígidos, y 90° para fluidos ideales. Y no se debe olvidar que tanto δ como σ_0 para los materiales viscoelásticos dependen también de ω , pues en línea con lo expuesto sobre el tiempo de relajación (τ), al reducir el tiempo de observación, el material presenta un comportamiento más rígido, al tiempo que el esfuerzo u oposición a la deformación generada es mayor.

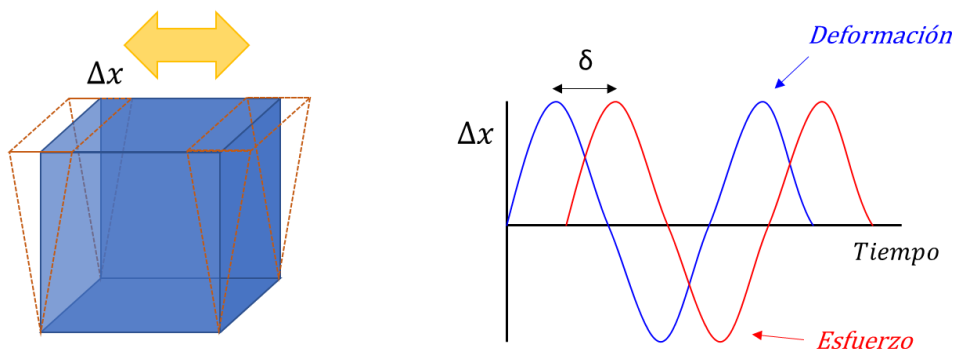


Figura 3.12. Esquemización del experimento de reología oscilatorio junto con la correlación entre la deformación aplicada y el esfuerzo generado por la muestra.

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo de cizalla, es posible desarrollar la (Ecuación 3.5) hasta llegar a la expresión:

$$\sigma = x_{\infty} \cdot (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t))$$

Definiendo G' y G'' como:

(Ecuación 3.6)

$$G'(\omega) = \frac{\sigma^0(\omega)}{x_{\infty}} \cdot \cos(\delta) \quad y \quad G''(\omega) = \frac{\sigma^0(\omega)}{x_{\infty}} \cdot \sin(\delta)$$

Donde G' recibe el nombre de módulo de almacenamiento o elástico, pues se relaciona con la energía almacenada por el material al deformarse elásticamente, mientras que G'' se denomina módulo de pérdida o viscoso al relacionarse con la energía disipada por el material al relajar las tensiones. De una manera grosera, se puede decir que estas magnitudes se relacionan directamente con cuan sólido o líquido es un material.

En nuestro sistema, además de todo lo anterior, se observa que el material evoluciona. Pues al reaccionar, las cadenas que se encontraban en el componente base se van alargando, ramificando y entrecruzando a medida que se crea la matriz polimérica, lo cual reduce la movilidad de todas las moléculas presentes. Por lo tanto, la viscosidad del material aumenta, como también lo hace la T_g , es decir, que la temperatura necesaria para alcanzar el estado viscoso es mayor. Y como se pretende incorporar partículas sólidas al mismo durante este proceso de transformación, es interesante conocer la evolución de todos estos parámetros durante la reacción.

Un parámetro crucial para sistemas reactivos, además de la viscosidad, es el punto de gelificación. El tiempo de gelificación (t_{gel}) establece el momento en el que el sistema ha reaccionado hasta formar un gel, o lo que es lo mismo, una fase continua a lo largo de todo el volumen. En otras palabras, es el momento en el que una solución líquida de precursores, monómeros u oligómeros, genera una fase continua o macromolécula a partir de la reacción de polimerización de éstas, de forma que se encuentra a medio camino de constituirse en un sólido. Así pues, se define habitualmente el t_{gel} como el momento en el que el módulo de almacenamiento de un material (G') iguala al módulo de pérdida (G'') [14].

Sin embargo, G' y G'' dependen de ω , por lo que este criterio para definir el t_{gel} no es exacto. Pues dicha magnitud debe ser intrínseca del sistema evaluado, y no debe depender de las condiciones en las que se lleve a cabo el experimento [15–17].

Empleando en su lugar la tangente de pérdidas, que se define como el cociente entre G'' y G' , sí que es posible determinar t_{gel} :

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Al monitorizar esta magnitud durante un proceso de reticulación (pasar de ser un líquido a ser un sólido) se comprueba que al inicio $\tan(\delta)$ tiende a infinito ($G' \ll G''$) mientras que al final $\tan(\delta)$ tiende a cero ($G' \gg G''$). Sin embargo, esta magnitud al depender de δ , también depende indirectamente de ω . Ahora bien, efectuando la monitorización de la polimerización a diferentes frecuencias, se observa que existe un momento en el que todas las curvas de $\tan(\delta)$ convergen (Figura 3.13. Zona amarilla). Y dado que todas las curvas pasan por él, se puede afirmar que este punto es independiente de la frecuencia de oscilación a la que se ejecuta el experimento y por ende, este es el punto al cual se define como t_{gel} .

Así pues, en el sistema de la pintura ALEXIT 411-77, se identifica el t_{gel} a los 26 minutos después de haberse iniciado la reacción, cuando ésta tiene lugar a 70°C.

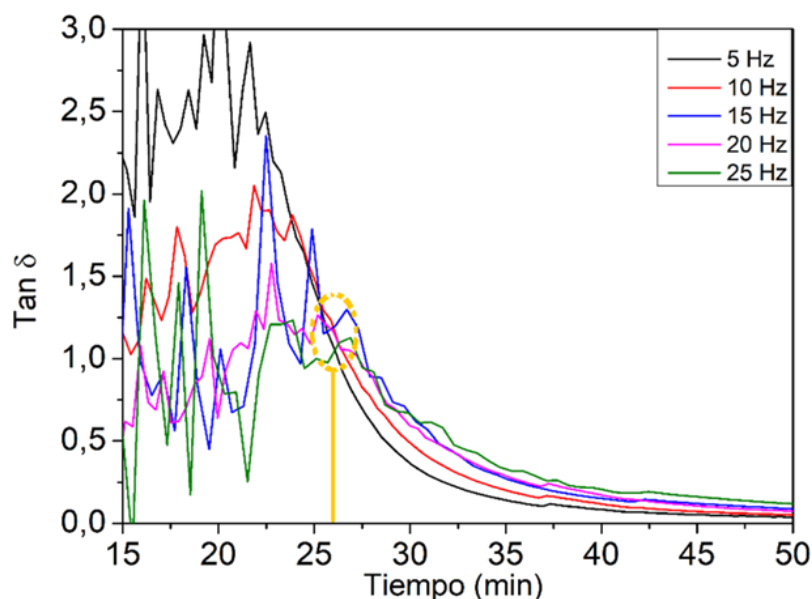


Figura 3.13. Evolución de $\tan(\delta)$ para muestras de pintura curadas a 70°C sometidas a deformaciones oscilatorias con frecuencias diferentes.

En un sistema en proceso de gelificación, las curvas de $\tan(\delta)$ deben presentar un aspecto hiperbólico, cayendo desde infinito al inicio del experimento y tendiendo a cero al final. Sin embargo, en todos los experimentos llevados a cabo no se ha encontrado este comportamiento a tiempos cortos, observando valores erráticos y no muy elevados.

La razón de esta desviación se debe a que, para fluidos muy poco viscosos, G' y G'' toman valores tan pequeños que el ruido inherente a cualquier medida, supone enormes desviaciones en el cociente $\tan(\delta)$. No es hasta que el material adquiere algo de consistencia (siendo G' y G'' mayores) que se pueden obtener datos más precisos.

3.5. Calorimetría

El estudio calorimétrico de reacciones de curado puede llevarse a cabo de varias formas diferentes, en función de qué magnitudes resulten de mayor interés. Si lo que se desea es conocer la cinética de la reacción, lo habitual es utilizar ensayos isotermos en los que se evalúa el flujo de energía emitido a lo largo del experimento.

De este modo es posible medir la velocidad a la que ocurre la reacción y determinar la ecuación cinética, que permite conocer la evolución del grado de curado en función del tiempo y la temperatura. En el caso de la pintura, sin embargo, no ha sido posible el estudio de la cinética de este modo. El flujo de energía es tan pequeño que no era posible detectarlo en las condiciones normales de reacción, que, para el caso más rápido, a 70°C, se demoraba hasta 3 horas, como se ha discutido en la sección 3.2 *Espectroscopía Infrarroja*.

Por otro lado, para evaluar la entalpía total de reacción (ΔH_{∞}), el método más extendido es someter una muestra “fresca” a una rampa de temperatura a velocidad constante [18,19]. De esta manera, se suministra energía a la muestra de forma sostenida, favoreciendo que tengan lugar todas las transformaciones y procesos reactivos que ésta fuese capaz de desarrollar. Asimismo, es posible llevar el sistema hasta el final de la reacción en mucho menos tiempo, lo que implica flujos de energía mayores y más fáciles de detectar. En este tipo de ensayos es posible, además, detectar transiciones o cambios de fase como la transición vítrea [18,20].

En concreto, las muestras de pintura recién preparada se introducen en el equipo y son enfriadas hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de detener cualquier reacción en curso, de modo que toda la energía involucrada sea liberada únicamente en la celda calefactada, donde puede ser registrada. A continuación, se calientan hasta alcanzar los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ siguiendo una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, al tiempo que se registra el flujo energético procedente de las mismas (Figura 3.14).

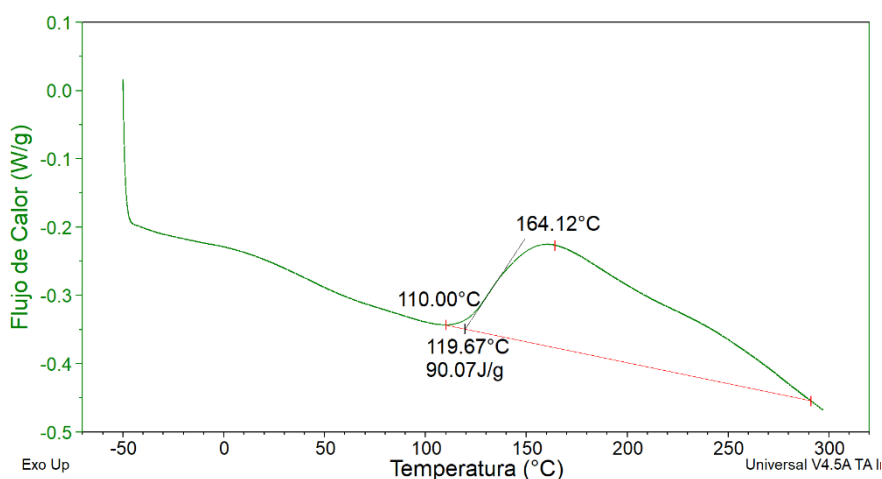


Figura 3.14. Termograma de un ensayo de DSC de la pintura fresca 5 minutos después de su preparación.

En un intento de efectuar un proceso similar al que supone estudiar la muestra mediante experimentos isotermos, se han extraído alícuotas de una mezcla de pintura a lo largo del proceso de polimerización (proceso isoterma) para someterlas al experimento en las condiciones explicadas (ensayos dinámicos) (Figura 3.15). Con el objetivo de representar todos estos datos en función del tiempo (Figura 3.16) y obtener el avance de reacción como se haría con el experimento en condiciones isotermas.

A su vez, se ha podido observar la transición vítrea del material, como un cambio en la línea base en el rango más bajo de temperaturas (Figura 3.15), y como esta transición ocurre a temperaturas mayores a medida que la reacción avanza. Como ya se ha expuesto, a medida que se crea la matriz polimérica aumenta la temperatura de transición vítrea (T_g) de dicho material (Ver Sección 3.4.Reología), pues se entorpece progresivamente el movimiento de las cadenas moleculares debido a que cada vez son más grandes y/o se encuentran más entrecruzadas.

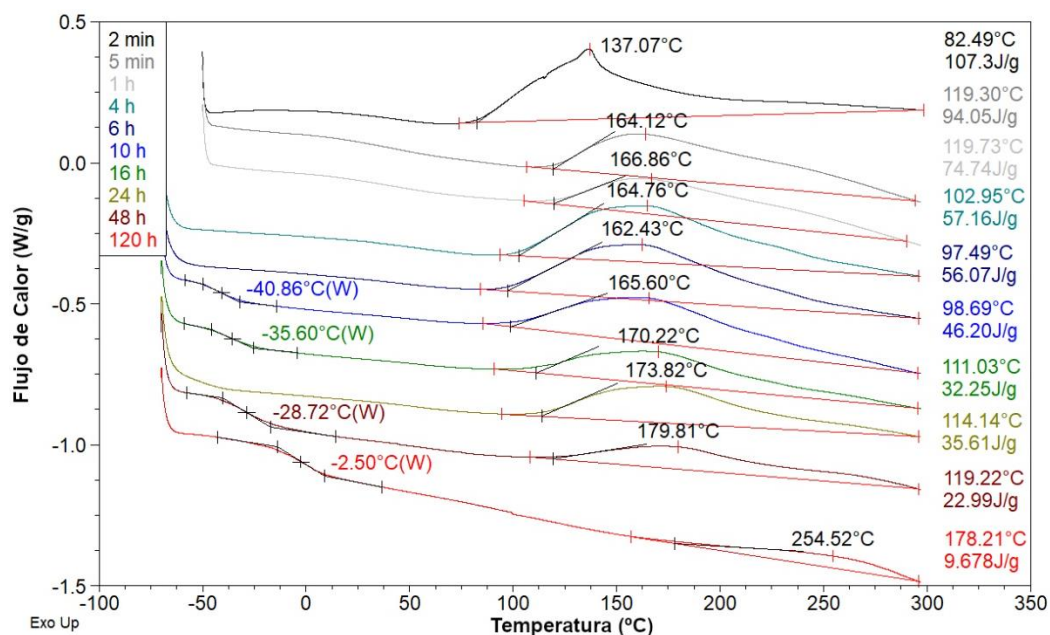


Figura 3.15. Termogramas de muestras de pintura en diferentes momentos del proceso de curado a temperatura ambiente. Cada gráfica se ha desplazado en el eje vertical para facilitar la visualización.

Lo que explica por qué la T_g no se detectaba al inicio de la reacción, ya que quedaba fuera del rango observado de temperaturas. Posteriormente, a medida que la T_g del material se aproxima a la temperatura del proceso, la falta de movilidad impide la reacción, ralentizándola poco a poco hasta detenerla, incluso cuando queda material aún por reaccionar. Por ello, en las muestras de pintura preparadas a 70°C, que presentan una T_g final de $55,0 \pm 4,4$ °C, la reacción sí es completa, mientras que a temperatura ambiente la reacción alcanzará rendimientos menores. Lo cual ya había sido evidenciado también con la señal remanente del isocianato en el espectro IR (Figura 3.6 y 3.7), que desaparecía en las muestras curadas a 70°C, mientras quedaba un remanente en las muestras procesadas a temperatura ambiente.

Pero lo más destacable de la Figura 3.16 es como, a partir de un momento determinado, la energía emitida se vuelve constante, o lo que es lo mismo, que la energía ya no depende del tiempo que se haya dejado curar la muestra (Parámetro ' y_0 ' del ajuste). Tal y como se intuye por la posición del pico de energía del último experimento de la Figura 3.15 (Línea roja, muestra curada durante 120 h). Debido seguramente a que esta energía no proviene de la reacción de interés, la cual parece haber concluido.

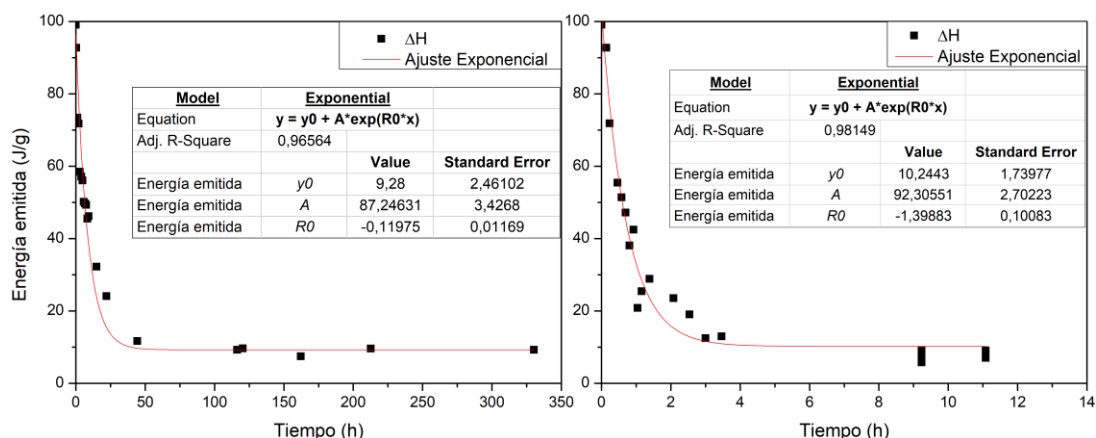


Figura 3.16. Ajuste de la entalpía de reacción en cada momento cuando la reacción tiene lugar a temperatura ambiente (Izquierda) y a 70°C (Derecha).

No se debe olvidar que, llevar a cabo el experimento en las condiciones dinámicas (en lugar de hacer experimentos genuinamente isotermos) puede suponer que tengan lugar reacciones que en las condiciones normales no ocurrirían y, por tanto, la energía detectada puede no ser representativa de las condiciones de interés.

Por ello, con el objetivo de separar posibles contribuciones provenientes de reacciones indeseadas, se sometieron 10 muestras de pintura, curada durante dos semanas a temperatura ambiente, al mismo proceso. De esta forma se aseguró que la reacción “normal” (Ecuación 3.1) ya había finalizado por completo y que los procesos detectados durante el experimento corresponden exclusivamente a posibles procesos anómalos.

Y en efecto, se encontró que tiene lugar un proceso reactivo a partir de los 180°C con una entalpía de $9,3 \pm 2,7$ J/g. Además, se sometieron los diferentes componentes de la mezcla, por separado, al mismo experimento, para ver si pueden dar lugar a otras reacciones, de manera que fuese posible descartarlas:

- Por lo descrito en la sección 3.3. *Termogravimetría*, es sabido que el solvente se elimina rápidamente; mucho antes de que acabe la reacción. Su termograma no arroja mucha información nueva, simplemente se evapora en todo el rango de temperaturas, hasta alcanzar los 140°C, temperatura de ebullición de la acetilacetona, momento en el que el material restante ebulle y abandona el calorímetro.

- El endurecedor por sí solo muestra una calorimetría bastante sencilla (Figura 3.17 línea verde), presentando una reacción endotérmica a partir de los 260°C. La cual encaja con el proceso de descomposición del grupo isocianurato (Ecuación 3.8) [21], como además se ha podido corroborar mediante termogravimetría (Figura 3.17 línea azul), pues a partir de esa temperatura la muestra pierde masa.

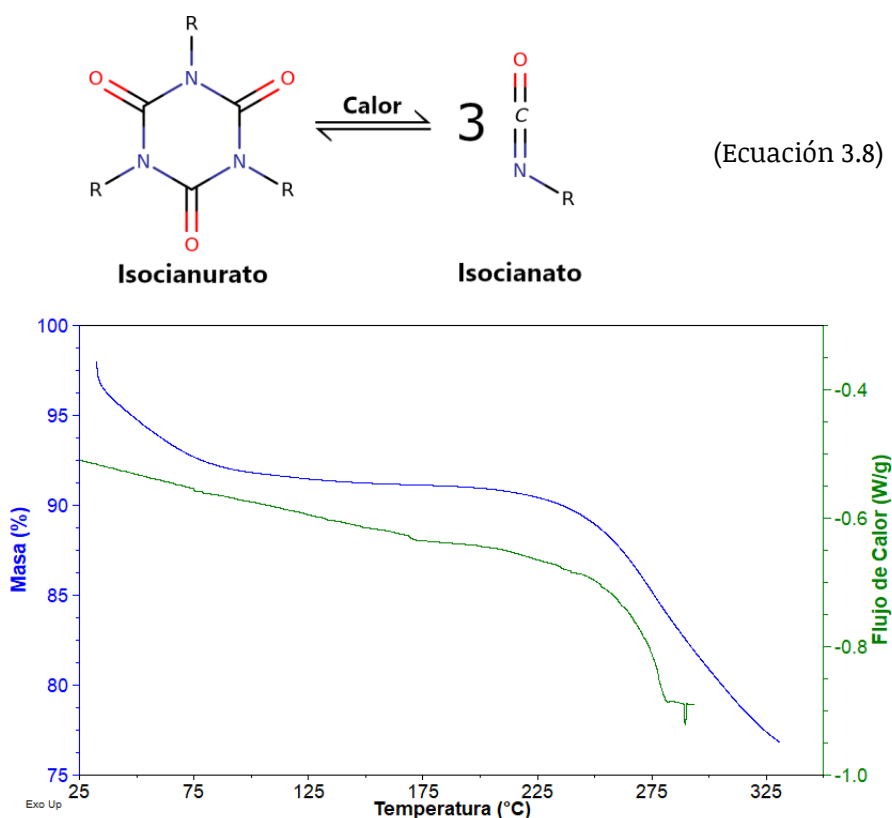


Figura 3.17. Termogramas de gravimetría (azul) y calorimetría (verde) de muestras de endurecedor.

Sin embargo, en los experimentos de termogravimetría efectuados sobre la pintura ya curada, esta pérdida de masa no se observa (Figura 3.10). Por lo que se concluye que dicha descomposición no tiene lugar en la pintura ya curada. Una explicación para este fenómeno podría ser que al encontrarse inmersos en la matriz polimérica entrecruzada los grupos isocianurato quedan más protegidos frente a las tensiones mecánicas producto de las vibraciones térmicas, mejorando su resistencia térmica.

- Finalmente, cuando se introduce una muestra de componente base en el calorímetro, se observan dos procesos a tener en cuenta (Figura 3.18, solo 1^{er} ensayo): Primero, el escalón detectado en torno a -10°C , que corresponde a una transición vítrea de cadenas poliméricas (T_g) [20] y cuya temperatura está ligada a la longitud de las cadenas. Encontrar una transición vítrea a temperaturas próximas a 0°C sugiere que estas moléculas, desde el inicio, son relativamente grandes, lo que refuerza la idea del uso de macromoléculas, mencionada en la sección 3.2. *Espectroscopía Infrarroja*. Además, se hace necesario destacar la ausencia de esta transición en los termogramas de la mezcla de componentes (Figura 3.14 y Figura 3.15). Debido muy posiblemente a la interacción del disolvente con las macromoléculas del componente base, que al ser solvatadas aumentan notablemente su movilidad, reduciendo así la viscosidad de la mezcla (razón por la que se añade el disolvente en primera instancia) así como reduciendo la T_g hasta valores por debajo de rango de temperaturas observado.

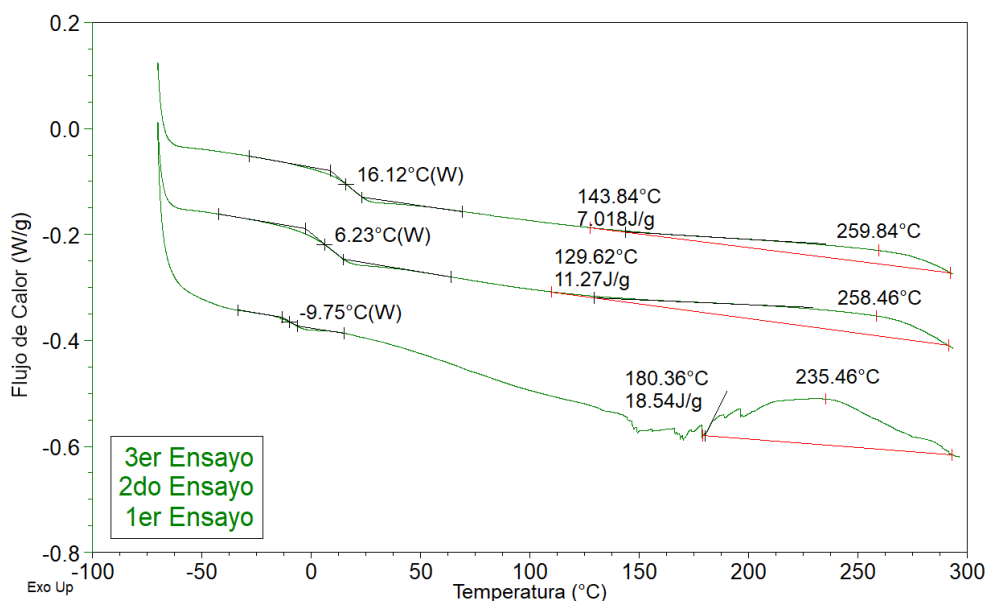
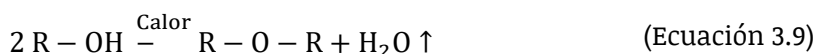


Figura 3.18. Termogramas de ensayos de calorimetría sucesivos sobre una muestra de componente base.

El segundo proceso, corresponde con la reacción exotérmica que tiene lugar a partir de los $130\sim 140^{\circ}\text{C}$, que puede atribuirse, por la temperatura a la que tiene lugar, a la reacción de los grupos alcohol entre sí para formar éteres (Ecuación 3.9) [22] y cuya

emisión de vapor de agua explican las distorsiones detectadas en los experimentos.



Esta reacción de condensación es lenta y no se completa en el tiempo que la muestra está por encima de 130°C durante el experimento, pues al repetir la prueba varias veces sobre la misma muestra (Figura 3.18, 2^{do} y 3^{er} ensayos) se puede observar cómo, en ambos casos emite algo de energía. Aunque, como es lógico, la energía emitida disminuye en cada iteración, a medida que se consume el reactivo y se hace más difícil que la reacción tenga lugar. Al mismo tiempo, en cada paso se aprecia como la T_g va aumentando, claro síntoma de que las cadenas poliméricas al unirse a través de los recién formados grupos éter van haciéndose más largas y reduciendo su movilidad.

Pero no se debe olvidar que esta reacción de condensación no se produce en las condiciones habituales de curado de la pintura, solo bajo estas condiciones dinámicas. Lo que explica la aparición de esa energía final detectada en los experimentos de calorimetría con los tres componentes. Por lo tanto, se concluye que la energía total de reacción del proceso de reticulación de la red de poliuretano se correspondería con el parámetro 'A' del ajuste para la reacción a 70°C: $\Delta H_\infty = 92.3 \pm 2.7 \text{ J/g}$, que a su vez concuerda con los datos reportados en bibliografía para esta reacción [12]. Siendo posible, a partir de este dato, establecer el grado de curado en función del tiempo (Figura 3.19).

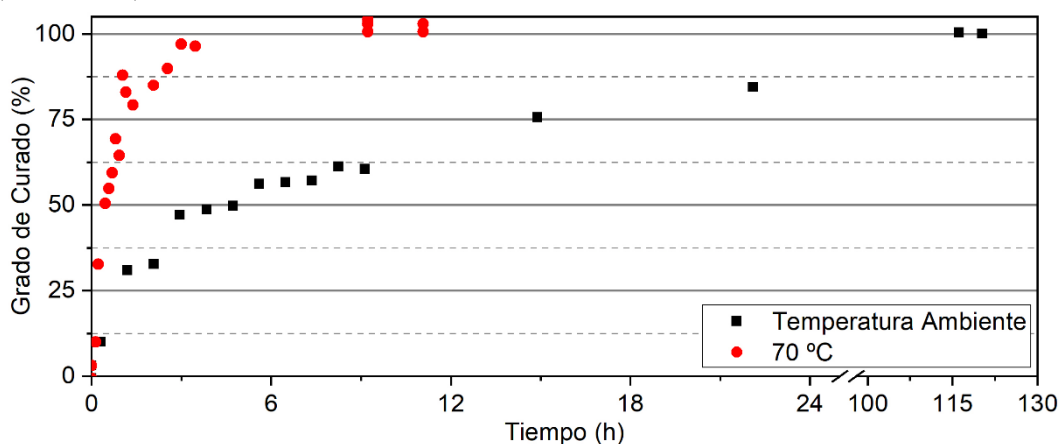


Figura 3.19. Evolución del grado de curado de la pintura para dos temperaturas distintas.

Donde se observa que, a temperatura ambiente, la pintura necesita 6 horas para completar el 50% de la reacción, mientras que tarda casi 48 horas en alcanzar los últimos estadios de la misma. En cambio, a 70°C solo necesita 3 horas para alcanzar el 90% de avance, superando el 50% en aproximadamente 30 minutos, lo que concuerda con la información obtenida del experimento de reología.

3.6. Bibliografía

- [1] L. Núñez, Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT, 2001.
- [2] T. Saito, T. Yamaji, K. Hayamizu, M. Yanagisawa, O. Yamamoto, S. Matsuyama, N. Wasada, K. Someno, S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, J. Hiraishi, Spectral Database for Organic Compounds, SDBS., 1999. (n.d.). https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- [3] M. Hesse, Métodos espectroscópicos en química orgánica, (2005). <http://data.theeuropeanlibrary.org/BibliographicResource/3000145975602>.
- [4] D. Bello, T.J. Smith, S.R. Woskie, R.P. Streicher, M.F. Boeniger, C.A. Redlich, Y. Liu, An FTIR investigation of isocyanate skin absorption using in vitro guinea pig skin, J. Environ. Monit. 8 (2006) 523–529. <https://doi.org/10.1039/b517948c>.
- [5] J.N. Gibb, J.M. Goodman, The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatran- catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: Computational insights, Org. Biomol. Chem. 11 (2013) 90–97. <https://doi.org/10.1039/c2ob26547h>.
- [6] Q.W. Lu, T.R. Hoyer, C.W. Macosko, Reactivity of common functional groups with urethanes: Models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 40 (2002) 2310–2328. <https://doi.org/10.1002/pola.10310>.
- [7] N.L. Tai, R. Adhikari, R. Shanks, B. Adhikari, Starch-polyurethane films synthesized using polyethylene glycol-isocyanate (PEG-iso): Effects of molecular weight, crystallinity, and composition of PEG-iso on physiochemical characteristics and hydrophobicity of the films, Food Packag. Shelf Life. 14 (2017) 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.10.003>.
- [8] A. Rhodes, S.S. Sandhu, S.J. Onis, Surface modification of biomaterials by covalent binding of poly(ethylene glycol) (PEG), Surf. Modif. Biomater. (2011) 39–55. <https://doi.org/10.1533/9780857090768.1.39>.
- [9] L. Xu, C. Li, K.Y.S. Ng, In-Situ Monitoring of Urethane Formation by FTIR and Raman Spectroscopy, J. Phys. Chem. A. 104 (2000) 3952–3957. <https://doi.org/10.1021/jp992622g>.
- [10] L.M. Chiacchiarelli, I. Puri, D. Puglia, J.M. Kenny, L. Torre, Cure kinetics of a highly reactive silica-polyurethane nanocomposite, Thermochim. Acta. 549 (2012) 172–178.

- <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.031>.
- [11] F.X. Perrin, T.M.H. Nguyen, J.L. Vernet, Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA-DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 5107–5120. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.09.020>.
- [12] I. Irastorza, E.D. Tajada, I.I. Fernández, M.A. Marín, Cure kinetics of polyurethane/silica system topcoats in naval applications, *J. Marit. Res. JMR.* 8 (2011) 59–70. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/oaiart?codigo=4230001>.
- [13] R. Edgeworth, B.J. Dalton, T. Parnells, The pitch drop experiment, (1984) 198–200.
- [14] H.A. Walters, K.; Hutton, J.F. ; Barnes, An Introduction to Rheology, Volume 3, 1989.
- [15] V. García-Martínez, M.R. Gude, A. Ureña, Understanding the curing kinetics and rheological behaviour of a new benzoxazine resin for carbon fibre composites, *React. Funct. Polym.* 129 (2018) 103–110. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2017.02.005>.
- [16] B. Lucio, J.L. De La Fuente, Kinetic and thermodynamic analysis of the polymerization of polyurethanes by a rheological method, *Thermochim. Acta.* 625 (2016) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.12.012>.
- [17] H. Winter, H, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover?, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987).
- [18] R. Riesen, J. Schawe, J. Widmann, M. Schubnell, U. Jörimann, The glass transition from the point of DSC measurements, *UserCom.* (n.d.) 13–16.
- [19] Thermal Analysis of Polymers Selected Applications, Mettler Toledo, n.d.
- [20] G. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, *Methods Cell Biol.* 84 (2008) 115–141. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(07\)84005-2](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(07)84005-2).
- [21] D.W. Dufft, G.E. Maciel, Monitoring the Thermal Degradation of an Isocyanurate-Rich MDI-Based Resin by ^{15}N and ^{13}C CP/MAS NMR, (1991) 651–658.
- [22] M.C. Roberts, John D. and Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, second edition, W. A. Benjamin, Inc., 1977.

Capítulo IV

Superficies Superhidrofóbicas

A continuación, se exponen los procedimientos empleados en la preparación de recubrimientos con baja afinidad por el agua líquida y los resultados obtenidos de la caracterización de los mismos.

Partiendo de una pintura con base de poliuretano, tras varias aproximaciones, se ha conseguido preparar un recubrimiento superhidrofóbico, ubicando partículas de sílice funcionalizadas en la superficie del mismo. Posteriormente estos recubrimientos se han sometido a su análisis por Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Análisis del ángulo de contacto (WCA).

4.1. Introducción

Una vez conocido el sistema de partida (Capítulo III), es posible plantear modificaciones al mismo, tales que permitan introducir las propiedades que se buscan.

Como ya se ha mencionado, una de las principales causas de formación de hielo sobre la superficie de una aeronave es la presencia de agua subenfriada en la atmósfera. Este líquido, al contacto con una superficie, se congela [1–4], pasando a formar parte de la capa de hielo. Una de las aproximaciones que se plantean para evitar la formación de hielo es la preparación de superficies superhidrofóbicas, pues, a priori, si una superficie puede eliminar el agua líquida suficientemente rápido, sería más difícil que pueda formarse hielo sobre la misma [5–10].

El objetivo de este capítulo será, entonces, el de proponer diferentes aproximaciones a la preparación de superficies con baja o muy baja afinidad por el agua, también conocidas como hidrofóbicas o superhidrofóbicas, partiendo de otra premisa ya destacada en capítulos anteriores: La economía de procesos y recursos. Por lo que se buscará la forma de alcanzar el objetivo, planteando las modificaciones más económicas y/o con un menor impacto en los procesos industriales usados actualmente en la preparación de superficies. Esta premisa justifica, por lo tanto, evitar emplear sustancias fluoradas o perfluoradas, que, si bien supondrían en muchas ocasiones un mejor desempeño, tienen un coste mayor que sus análogos no fluorados.

4.2. La pintura comercial

Como punto de partida, la pintura ALEXIT 411-77 sin modificar presenta un ángulo de contacto (WCA) de $77,6 \pm 1^\circ$ mostrando a su vez que las gotas están “ancladas” a la superficie.

Al dejar que la gota evapore lentamente, si ésta se encuentra anclada, se comprueba que el diámetro de la gota (*drop base diameter*, DBD) de la misma no varía, mientras el WCA se reduce hasta alcanzar un punto crítico en el que la tensión superficial “tira”

del borde de la gota liberándolo (Figura 4.1 y Figura 4.2). Este ángulo crítico recibe el nombre de ángulo de retroceso y supone el WCA mínimo a partir del cual obliga al borde de gota a desplazarse. De este modo se determina que el ángulo de retroceso para la pintura ALEXIT 411-77 es de $49,1 \pm 1,3^\circ$.

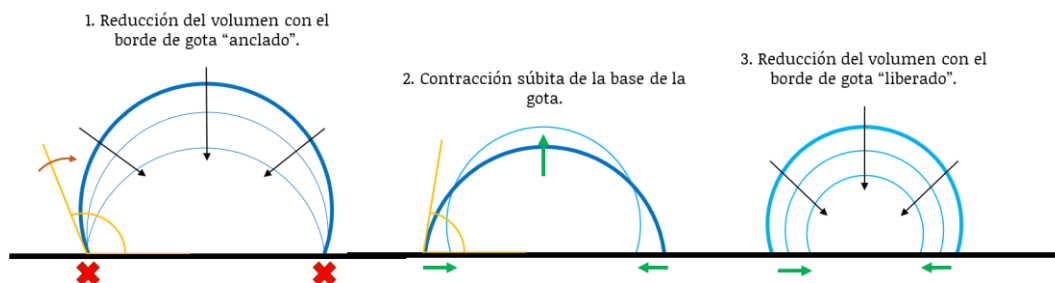


Figura 4.1. Diagrama del proceso de evaporación de una gota.

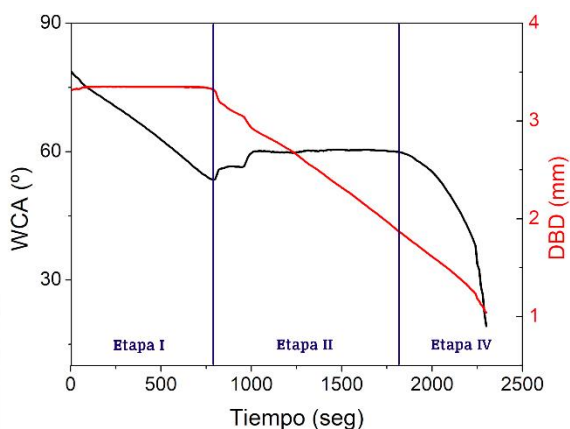
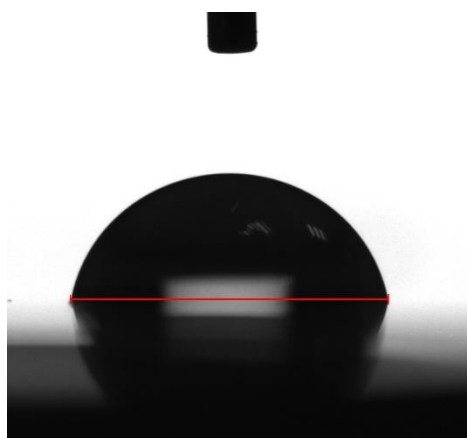


Figura 4.2. Izda: Imagen de una gota de agua tras ser depositada sobre una superficie de pintura. Dcha: Variación del ángulo de contacto (negro) y del diámetro de la base (rojo) durante la evaporación de dicha gota de agua.

Sin duda, este fenómeno choca frontalmente con los modelos de mojado expuestos al inicio de este capítulo, en los que, en su sencillez, se presupone que la forma de la gota solo depende de las energías interfaciales de las tres intercaras presentes. Por tanto, una gota que se evapora debería mantener sus proporciones a lo largo de dicho proceso, siendo incapaces de explicar este fenómeno.

Una explicación podría ser que, además de las interfases presentes, existe una línea de punto triple donde coexisten las 3 fases, justo en el borde de la gota, con una energía diferente a cualquiera de las 3 intercaras (agua-aire, sólido-agua o sólido-aire) [11].

El desplazamiento de esta línea supone vencer una resistencia, lo que significa que es necesaria la acumulación de cierta tensión superficial (que se manifiesta como variación en el WCA) antes de que el borde sea desplazado.

Shanahan *et al.* [12,13] describieron este comportamiento como la etapa I del proceso de evaporación de una gota (Figura 4.2.Derecha). La etapa II comienza a partir del instante en el que el borde empieza a desplazarse, pudiendo volver a quedar anclada, lo que implicaría una sucesión de etapas I y II alternas, hasta alcanzar una de las dos etapas de finalización: etapas III y IV, en las que la gota, las tensiones superficiales y de borde son tan pequeñas desde el punto de vista absoluto, que cualquier inhomogeneidad en la superficie acaba gobernando el proceso y, generalmente, anclando la base de la gota a la superficie hasta su completa evaporación.

4.3. Adición de polidimetilsiloxano a la pintura comercial

Una vez caracterizada la pintura comercial como sistema de partida (Sección 4.2) y definidas cuáles son las propiedades que se han de implementar para que adquiera la capacidad de repeler el agua (Capítulo I), es posible establecer cuáles serán las vías de modificación de dicho recubrimiento.

Una de las primeras modificaciones propuestas es incorporar a la mezcla inicial un reactivo que, una vez termine la reacción de polimerización, aporte un mayor número de grupos apolares a la red polimérica, y, por lo tanto, a la superficie del recubrimiento. Lo que debería traducirse en una reducción de la afinidad de este material por las moléculas de agua.

Se debe tener en cuenta que no todas las sustancias son miscibles con la matriz de poliuretano del sistema, que es polar, al tiempo que la introducción de nuevos grupos funcionales en el seno de la mezcla puede llevar a la aparición de nuevos procesos reactivos que impidan la polimerización de la pintura, haciendo que ésta quede inservible. Por este motivo se propusieron como primera aproximación los alquilsiloxanos, precursores de otros polímeros también muy conocidos, las siliconas. Estas moléculas derivadas del ácido silícico presentan sustituyentes alifáticos, es decir cadenas de hidrocarburo lineales y sin heteroátomos, lo que les hace bastante

viscosidad del PDMS es mucho menor que la del componente base o la del endurecedor, lo que influye notablemente en la viscosidad de la mezcla final. Por lo tanto, se hace necesario ajustar la cantidad de disolvente empleado al 80% de su valor inicial para evitar este comportamiento, lo cual sigue dentro de la horquilla de concentraciones indicada por el fabricante en la Sección 2.2.2. *Aplicación de la pintura.*

4.3.1. Calorimetría y Termogravimetría

Se ha llevado a cabo un estudio mediante termogravimetría y calorimetría para comprobar que el PDMS añadido no altera de forma sustancial las propiedades de la pintura comercial en lo referente al proceso de curado, que es determinante en el resto de las propiedades, como son: el tiempo necesario para eliminar todo el disolvente presente, o cuánto tiempo tarda la pintura modificada en completar la reacción de curado.

Los datos de pérdida de masa (Figura 4.4) se corresponden con la cantidad de disolvente presente en cada mezcla (Sección 3.3. *Termogravimetría*): un 23.8% de pérdida de masa para un 5% de PDMS presente y un 22.5% de pérdida para un contenido de PDMS del 10%. Más de la mitad de la pérdida de masa total se produce en la primera hora de la reacción. En lo referente a la calorimetría, dadas las

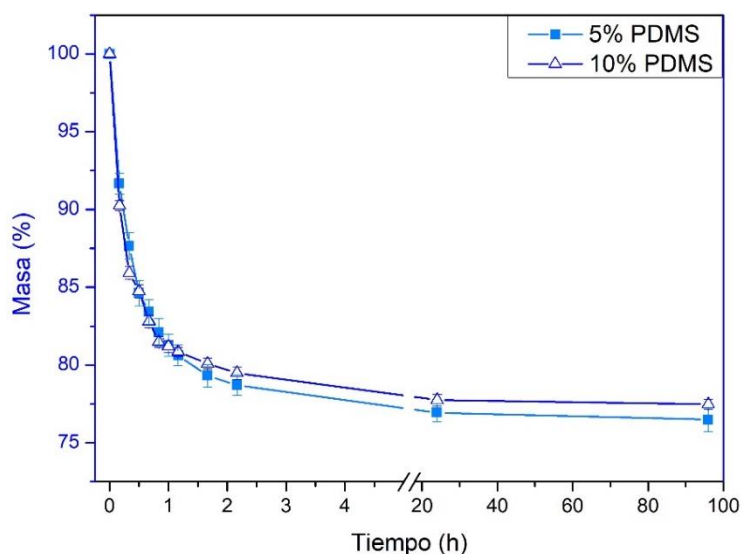


Figura 4.4. Evolución de la masa de dos muestras de pintura modificadas con 5% y 10% de PDMS a lo largo del proceso de curado a temperatura ambiente.

modificaciones, los valores esperables de energía emitida para la reacción del grupo isocianato son difíciles de extrapolar, puesto que no tenemos forma de saber qué cantidad de isocianato reacciona con el PDMS una vez añadido a la mezcla, no es posible la estimación directa de las entalpías de reacción del isocianato con los 2 tipos de grupos alcohol disponibles por separado.

Aunque sí se ha podido comprobar que el parámetro 'R0' de ajuste (Figura 4.5) es mayor en valor absoluto que el valor reportado anteriormente para la pintura sin el PDMS (Sección 3.5. *Calorimetría*). Esto indica que la reacción ocurre más rápido, lo cual concuerda con la idea de que el isocianato está reaccionando con dos reactivos diferentes y, por tanto, consumiéndose a mayor velocidad.

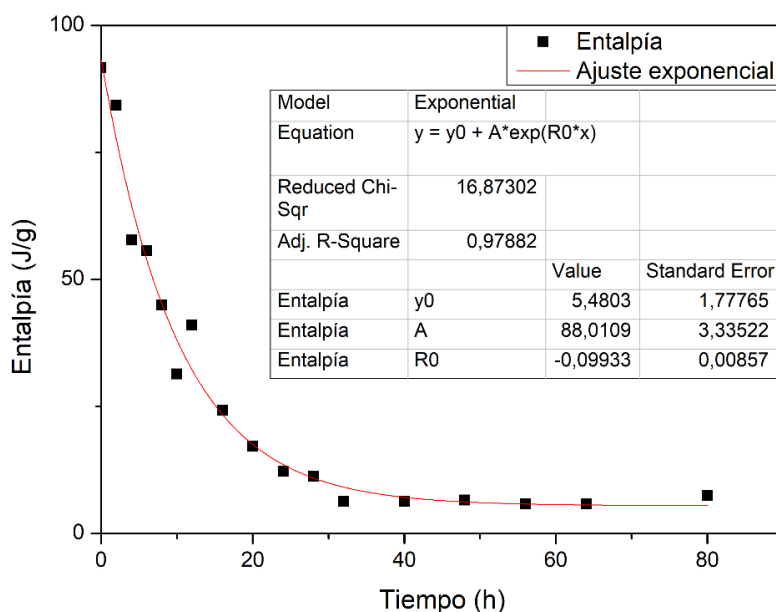


Figura 4.5. Evolución y ajuste de la entalpía de curado a lo largo de la reacción de polimerización de una mezcla de pintura modificada con un 5% de PDMS a temperatura ambiente.

4.3.2. Microscopía óptica y FTIR

Tras el secado de la pintura se obtienen unos recubrimientos similares en aspecto a los que no contenían PDMS. Los espectros de FTIR realizados en estas superficies muestran cómo las señales del PDMS (Figura 4.6. *Cuadrado Naranja*), se encuentran en el seno de la matriz polimérica. Las cuales, *a priori*, indican únicamente la presencia de PDMS. Pero también se advierte la desaparición de la señal del grupo isocianato al añadir el PDMS (Figura 4.6. señal a 2268 cm^{-1} . *Flecha roja*). Como ya se

había mencionado en el capítulo anterior, esta señal indicaba el remanente de HDI que no terminaba de reaccionar, probablemente resultado de la ralentización de la reacción al crecer la red polimérica. La adición del PDMS, con sus grupos hidroxilo (señal a 3281 cm^{-1}), diferentes de los hidroxilos del componente base, parece permitir que este remanente sea consumido; lo que se observa como la desaparición de ambas señales (Figura 4.6. *Flechas rojas*) en el espectro de la pintura con PDMS. También se produce un leve desplazamiento a la izquierda de las señales del grupo uretano (Figura 4.6. *Flechas verdes*), que pone de manifiesto la formación de grupos uretano con un entorno químico diferente, al provenir de los alcoholes en la cadena de PDMS y no de los del componente base.

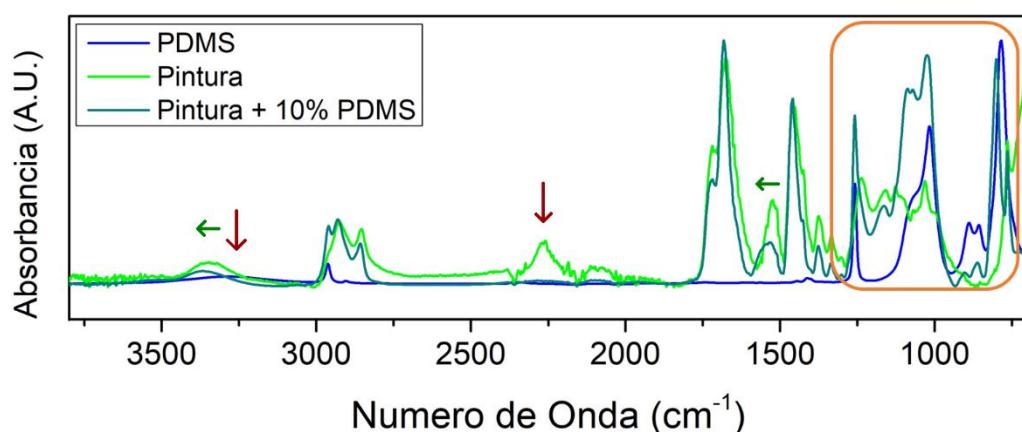


Figura 4.6. Espectros FTIR del PDMS, la pintura curada a temperatura ambiente y pintura con PDMS curada a temperatura ambiente.

Al observar, sin embargo, su superficie a través del microscopio óptico se encuentran una serie de áreas ligeramente más oscuras (Figura 4.7). Estas zonas aumentan su presencia a medida que aumenta la cantidad de PDMS incorporado, por lo que se supone que corresponden a un proceso de separación de fases, una más rica en PDMS y otra con menor cantidad.

Esto podría deberse a una reacción preferente del HDI con los grupos hidroxilo del componente base, que al ir formando la red polimérica produce la segregación del PDMS aún sin reaccionar. Esto crea zonas con mayor contenido en PDMS, donde acaba reaccionando con el HDI, cuando el alcohol del componente base se agota o su reacción es desfavorecida por la reducción en la movilidad de las cadenas.

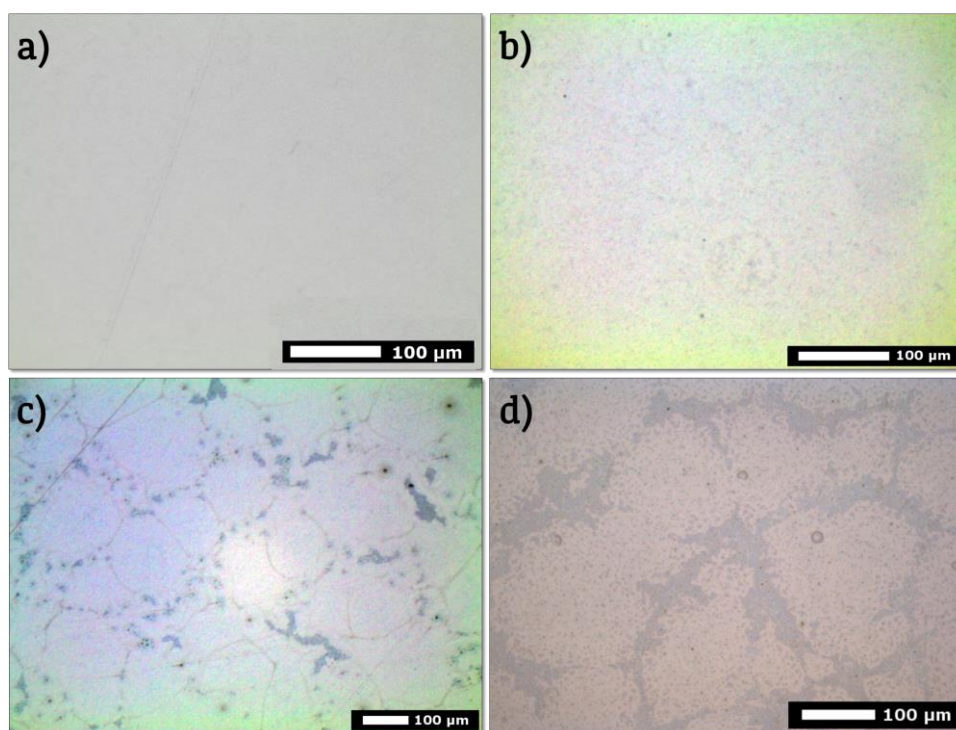


Figura 4.7. Imágenes de microscopía óptica de a) la pintura normal, b) la pintura con 2% de PDMS, c) la pintura con 5% de PDMS, d) la pintura con 10% de PDMS.

4.3.3. Ángulo de contacto

El estudio de las superficies de pintura con PDMS muestra que su adición modifica el WCA inicial hacia valores mayores, debido a la presencia de grupos hidrófobos en la superficie del material. Teniendo como resultado la alteración de la energía interfacial de la intercara agua-sólido. Sin embargo, se observa un comportamiento contrario a lo esperado: puesto que, para concentraciones crecientes de PDMS, el WCA inicial no aumenta, sino que se reduce. (Figura 4.8 y Tabla 4.1).

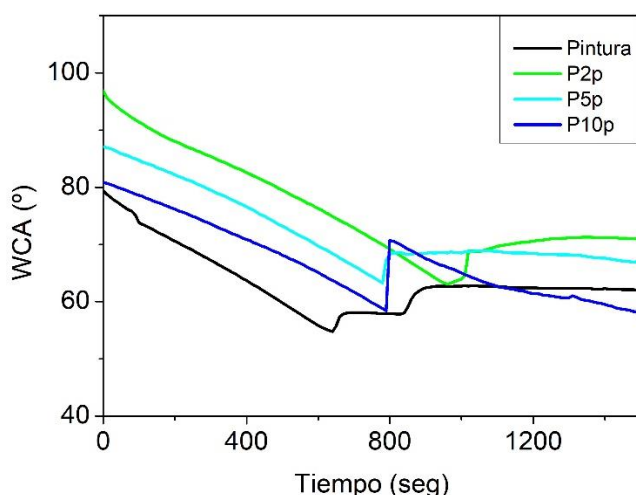


Figura 4.8. Variación del WCA de una gota de agua depositada sobre superficies de pintura con cantidades crecientes de PDMS a medida que ésta se evapora.

Una posible explicación de este comportamiento invertido, podría deberse a una separación de fases. Pues para cantidades mayores de PDMS, esta separación de fases se acentúa, creando zonas de “pintura modificada” y zonas de “pintura sin modificar”.

Siendo esto así, cuanto más PDMS se incorpora, la probabilidad de la gota de agua de encontrar una superficie más parecida a la pintura sin modificar es mayor. Mientras que para concentraciones más bajas de PDMS la separación de fases no se produce, o lo hace en menor proporción, por lo que la superficie en toda su extensión presenta una hidrofobicidad mejorada, alcanzando valores de WCA mayores de 90° (Muestra P2p).

Tabla 4.1. Valores de WCA inicial y de retroceso para diferentes superficies de pintura.

Muestra	Contenido de PDMS	Rugosidad Media “ R_a ” (μm)	WCA Inicial ($^\circ$)	WCA retroceso ($^\circ$)
P0	0 % en peso	$0,017 \pm 0,006$	$77,6 \pm 1,0$	$49,1 \pm 1,3$
P2p	2 % en peso	$0,062 \pm 0,012$	$96,4 \pm 0,8$	$62,5 \pm 0,8$
P5p	5 % en peso	$0,028 \pm 0,008$	$87,8 \pm 1,1$	$66,5 \pm 4,5$
P10p	10 % en peso	$0,034 \pm 0,015$	$83,0 \pm 2,7$	$61,7 \pm 4,4$

La nomenclatura para los recubrimientos descritos en este capítulo puede encontrarse en el apartado 2.2.1.a

Este comportamiento, por otro lado, no ocurre para el caso de los ángulos de retroceso (ver Sección 4.2). Donde se encuentra un aumento similar en todas las muestras modificadas y comprobando, incluso, que en la pintura P10p tiene lugar un anclaje secundario tras la primera liberación de tensión superficial; es decir, el WCA vuelve a disminuir tras el escalón en lugar de cambiar de tendencia y pasar a mantenerse constante. Esto podría indicar que se produce la competencia de las dos propiedades antes mencionadas: por un lado, el aumento general de grupos funcionales hidrófobos en la superficie a medida que aumenta la cantidad de PDMS, y por otro, la separación de fases, que reduce la cantidad de estos grupos funcionales en determinadas áreas.

4.4. Adición de partículas micrométricas

El aumento del WCA descrito en la sección anterior está alejado del comportamiento superhidrofóbico. Esto es debido a que estas superficies, aunque presentan menor afinidad por el agua que la pintura sin modificar, presentan una rugosidad muy similar a la de la pintura normal. Como en la bibliografía se indica que es necesaria una rugosidad en la escala micro y nanométrica para la obtención de superficies hidrófobas y superhidrófobas [14], se decide incluir partículas en el seno de la pintura de manera que éstas aporten una rugosidad añadida a la superficie.

En primera instancia se han elegido partículas de sílice de 200 micrómetros de diámetro, comercializadas bajo el nombre de Microsil 200. La adición de estas partículas se realiza en el disolvente con una concentración del 1 % en peso, que al ser la fase menos viscosa permite una mejor dispersión de las partículas. Posteriormente, esta disolución se mezcla con los otros dos componentes de la pintura y se agita vigorosamente mediante el uso de un mezclador de vórtice o “vortex”. La aplicación posterior de esta mezcla continua según el protocolo habitual.

4.4.1. Microscopía electrónica y ángulo de contacto

Del modo antes descrito se obtiene una capa de pintura en cuya superficie aparecen protuberancias de diversa altura, como muestran las imágenes de SEM (Figura 4.9). Estas protuberancias, como indican los análisis de EDX realizados sobre ellas, son las partículas que emergen a la superficie.

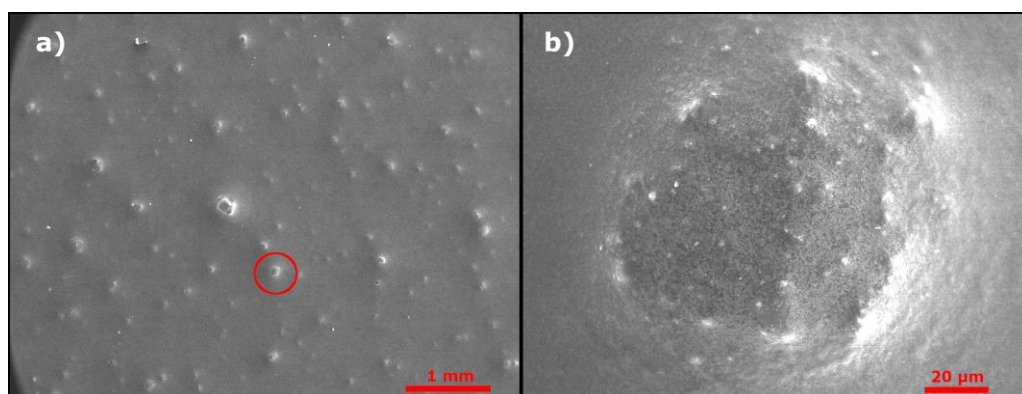


Figura 4.9. Fotografías de microscopía electrónica de barrido a distintos aumentos de una muestra de pintura que contiene un 1% de partículas de sílice de 200 μm de diámetro.

Sin embargo, dado el método de aplicación, las partículas quedan recubiertas de pintura. Además, el nivel de rugosidad inducido no produce ningún efecto sobre el comportamiento hidrófilo / hidrófobo, al no modificar significativamente el área específica

En las pruebas de WCA se comprobó que los ángulos inicial y de retroceso son muy semejantes, aunque es cierto que se encuentran más procesos de liberación-ancraje durante la evaporación en esta superficie rugosa (Figura 4.10. línea azul), que quedarían explicados al considerar que, a medida que el borde de gota se desplaza por los picos y valles de la superficie, se modifica el WCA en la pequeña escala [15].

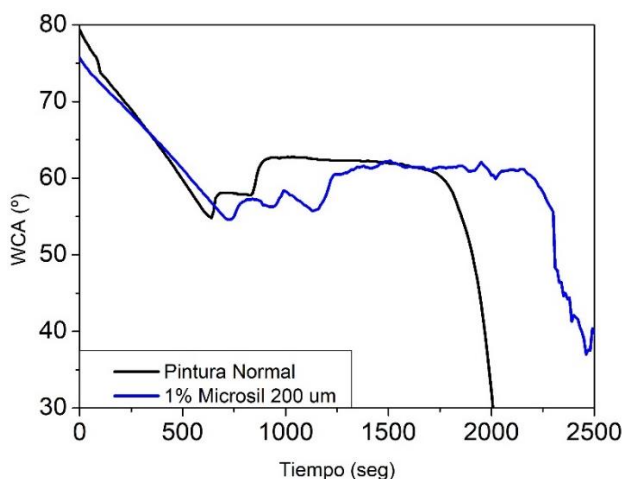


Figura 4.10. Variación del WCA durante la evaporación de gotas de agua sobre una superficie de pintura (línea negra) y otra en la que se han añadido partículas de Microsil 200 (línea azul).

4.5. Aplicación de partículas nanométricas funcionalizadas.

Para llegar a alcanzar la superhidrofobicidad es necesario establecer una rugosidad en una escala inferior que produzca la aparición de las bolsas de aire. Para ello se propuso el uso de partículas de tamaño nanométrico. Pasando a utilizar en este caso las partículas Aerosil, que son partículas de óxido de silicio de aproximadamente 200 nanómetros de diámetro, e incorporándolas de igual forma que en el caso anterior.

En esta ocasión, la difícil dispersión de partículas tan pequeñas en un medio viscoso como es la mezcla de componentes, supuso en muchos casos la reducción de su capacidad para producir rugosidad a escala nanométrica, al quedar aglomeradas. Lo cual, unido a que quedaban totalmente inmersas en el seno del polímero, daba lugar a una superficie similar a la anteriormente descrita.

En este momento, se plantea la posibilidad de separar la etapa de aplicación de las partículas de la aplicación de la pintura, de manera que, al aplicar las partículas en una etapa posterior, quedasen expuestas de forma homogénea por la superficie y sin aglomerar. Este planteamiento supuso, además, un cambio en la naturaleza de las partículas empleadas. Dado que su superficie quedaría expuesta, al estar sobre la pintura y no en su seno, era necesario que éstas contuviesen los grupos funcionales apropiados para impedir las interacciones con las moléculas de agua; en lugar de contenerlos la matriz polimérica. Así pues, se decide emplear nanopartículas de sílice funcionalizadas, de un tamaño similar a las anteriores y disponibles comercialmente. En concreto se emplearon las nanopartículas Aerosil R812, fabricadas por EVONIK, y funcionalizadas con hexametildisilazano (HDMZ) otro derivado del ácido silícico que también presenta grupos metilo como sustituyentes apolares (véase Figura 4.3).

Los detalles del método de aplicación quedan recogidos en la sección 2.2.3.c *Aplicación de partículas funcionalizadas sobre la pintura* del Capítulo II, aunque puede resumirse en tres etapas:

- 1) Aplicación de la pintura en condiciones normales
- 2) Curado parcial de la pintura
- 3) Aplicación sobre la pintura fresca de una dispersión de las partículas en un disolvente que se evapore muy rápido; en concreto, el tetrahidrofurano (THF).

4.5.I. Microscopía electrónica, AFM y rugosidad

La Figura 4.11 comprende varias imágenes de SEM donde se muestra la morfología de muestras preparadas mediante el procedimiento ya descrito. Se ha utilizado una dispersión de partículas en el disolvente al 0.1% en peso y variando el tiempo de curado de la pintura en cada caso, manteniendo constante la temperatura del proceso (a 70 °C).

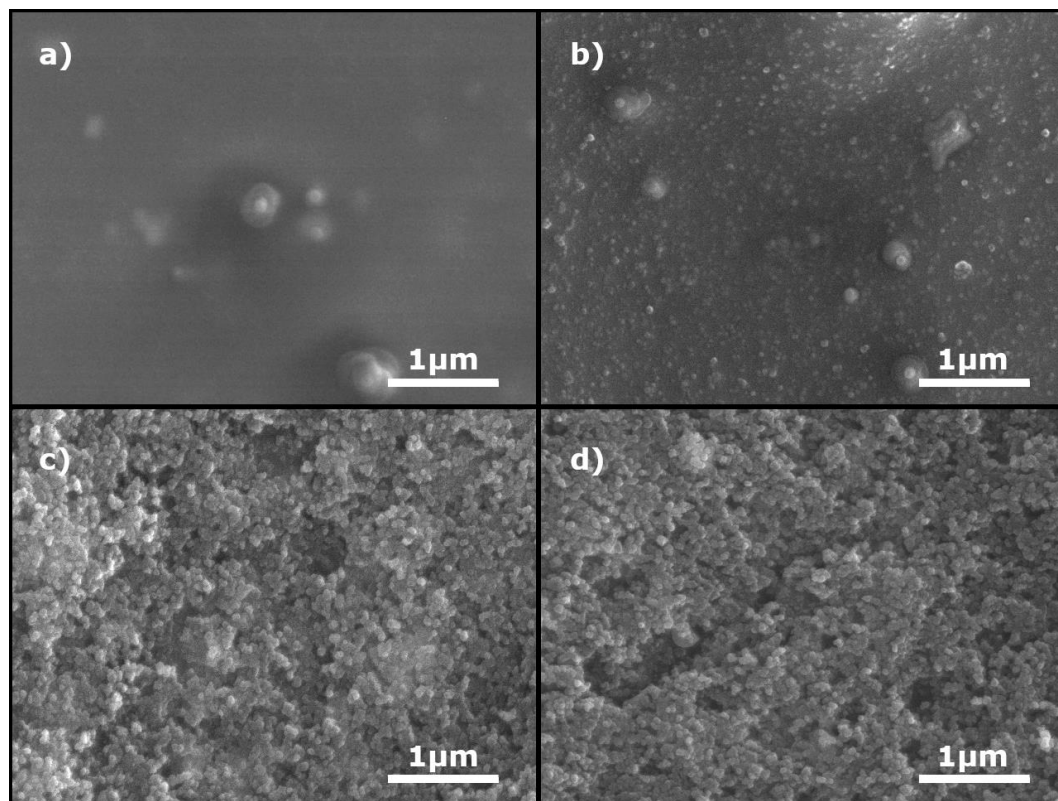


Figura 4.11. Fotografías de SEM de varias muestras de pintura con nanopartículas de Aerosil R812 (0,1 % en peso) aplicadas a diferentes tiempos de curado a 70 °C: a) 20 min; b) 25 min; c) 35 min; y d) 45 min.

De este modo se comprueba que cuando se aplican las nanopartículas dejando un tiempo de curado muy breve (por ejemplo 20 min a 70°C), éstas desaparecen en el interior de la pintura, aún sin polimerizar, y se observan sólo las partículas de óxido de titanio (TiO_2) con un tamaño promedio de 250 nanómetros que la propia pintura incorpora como espesante (comprobado mediante análisis de EDX). Al aplicar las partículas justo tras el t_{gel} (26 min para un proceso a 70 °C) éstas apenas comienzan a

quedar expuestas. Y cuando se esperan tiempos mayores, las partículas ya no penetran en la pintura y comienzan a apilarse unas sobre otras, por lo que se deja de ver la superficie de la pintura.

Esto demuestra que la viscosidad de la pintura juega un papel crucial en este proceso. Las imágenes de AFM (Figura 4.12), corroboran que las partículas alcanzan la superficie y penetran en la matriz creando cráteres cuando la pintura aún está poco curada. En los momentos próximos a la gelificación (t_{gel}), las partículas empiezan a no penetrar en la pintura y comienzan a asomar en la superficie, observando todavía algunos cráteres. Mientras que una vez superado el t_{gel} las partículas se apilan unas sobre otras.

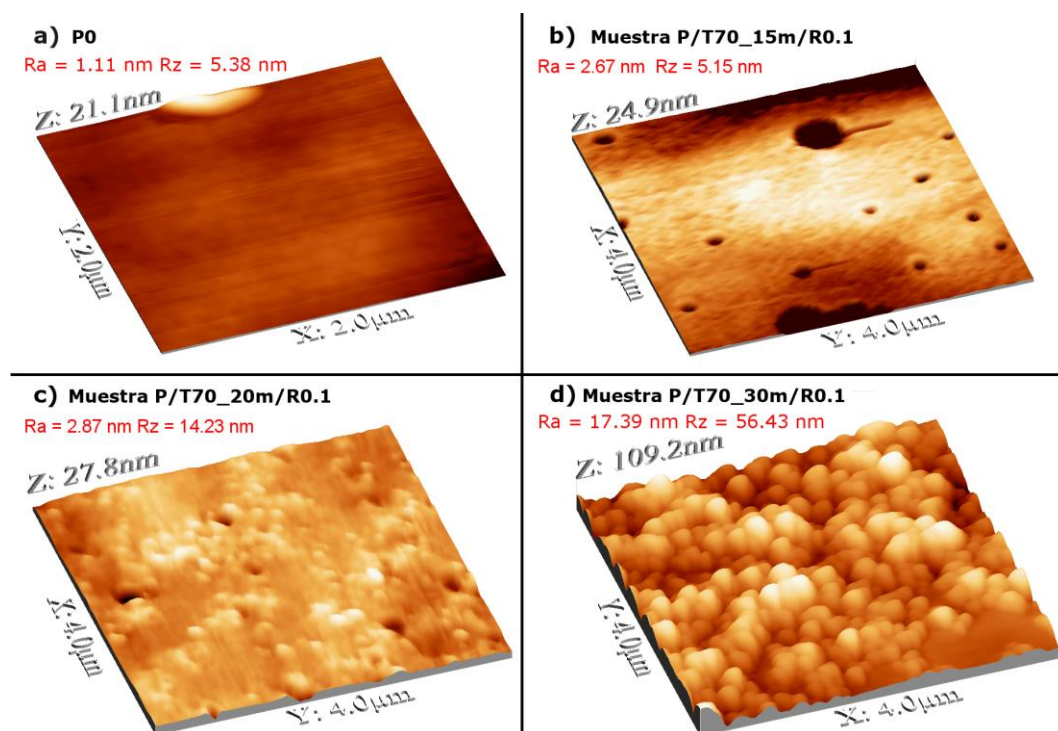


Figura 4.12. Imágenes de AFM de varias muestras de pintura con nanopartículas de Aerosil R812 (0,1 % en peso) en la superficie, preparadas variando el tiempo de tratamiento térmico previo a la aplicación de las partículas: a) referencia; b) curado a 70 °C y aplicación después de 15 min; c) 70 °C y 20 min; y d) 70 °C y 30 min.

Es decir, se puede correlacionar la cantidad de partículas expuesta en base a estos parámetros de rugosidad, o lo que es lo mismo, se puede variar el tiempo de curado

para obtener unas rugosidades concretas en la superficie: si se deja curar la pintura por completo, las partículas no quedan adheridas o rebotan contra la superficie. En cambio, si se deja curar la pintura solo parcialmente, existe un momento en el que las partículas al llegar a la superficie no se sumergen completamente bajo ella, sino que queden engastadas. Esto se puede observar en los datos de la Figura 4.12 y en la Tabla 4.2, donde tanto la rugosidad promedio (R_a) como la altura promedio (R_z) aumentan tras superar el t_{gel} .

Tabla 4.2. Datos de rugosidad y WCA de muestras preparadas aplicando nanopartículas en la última etapa del proceso.

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Altura promedio (nm)	WCA Inicial (°)	WCA Retroceso (°)
P0	0,017	0,115	77,6	49,1
P/T70_15m/R0.1	2,7	5,2	79,8	47,7
P/T70_20m/R0.1	2,9	14,2	85,9	47,5
P/T70_25m/R0.1	8,7	55,9	116,6	SIN retroceso
P/T70_30m/R0.1	17,4	56,4	132,7	SIN retroceso
P/T70_35m/R0.1	39,8	109,5	132,9	132,9
P/T70_40m/R0.1	43,6	233,4	138,2	138,2
P/T70_15m/R0.5	2,7	14,4	78,1	55,6
P/T70_20m/R0.5	5,0	13,8	78,1	SIN retroceso
P/T70_25m/R0.5	47,7	184,0	131,1	SIN retroceso
P/T70_30m/R0.5	50,8	208,3	>140*	>140*
P/T70_35m/R0.5	63,5	191,8	>140*	>140*
P/T70_40m/R0.5	72,6	317,1	>140*	>140*
P/T70_15m/R2	3,9	24,2	80,1	49,0
P/T70_20m/R2	8,8	55,9	127,4	SIN retroceso
P/T70_25m/R2	31,7	154,0	133,1	SIN retroceso
P/T70_30m/R2	28,9	158,5	>140*	>140*
P/T70_35m/R2	31,9	180,5	>140*	>140*

**El sistema experimental no permite estimar de forma correcta los ángulos superiores a 140°.*

Finalmente se determina que, para la pintura comercial, la ventana de aplicación es de 5 minutos cuando es curada a 70°C y de 60 minutos a temperatura ambiente; siempre tras superar el t_{gel} .

4.5.2. Ángulo de contacto.

Indudablemente la presencia o no de partículas en la superficie afecta al WCA del recubrimiento, encontrando así que aplicar partículas mucho antes del t_{gel} no altera significativamente el WCA inicial ni el ángulo de retroceso respecto de la pintura sin modificar (Muestras P/T70_15/R* en la Tabla 4.2), pues como ya se ha descrito, éstas no quedan expuestas. Si bien, cabe descartar que, para dispersiones con concentraciones grandes de partículas, es posible que estas saturen la matriz polimérica a medio gelificar, apilándose en su interior, lo que permite la presencia de unas pocas en la superficie a pesar de no haber llegado al t_{gel} (26 min), aumentando así la rugosidad levemente e incluso el comportamiento hidrófobo (Muestras P/T70_25m/R0.5, P/T70_20m/R2 y P/T70_25m/R2). Sin embargo, se observa que las gotas, lejos de deslizarse por la superficie, quedan fuertemente ancladas, de modo que no presentan ángulo de retroceso, pues el borde de gota no se desplaza. Esto probablemente se deba a que la incipiente rugosidad actúa como puntos de anclaje sujetando la gota en su lugar. Este comportamiento se observa incluso en la muestra P/T70_30m/R0.1, posiblemente debido a un número insuficiente de partículas expuestas a causa de la reducida concentración de partículas en la dispersión.

Finalmente, si se esperan unos minutos más una vez superado el t_{gel} (Muestras con tiempos superiores a 30 min: P/T70_≥30m/R*) un número suficiente de las partículas quedan expuestas, como se extrae de la rugosidad de las superficies. En este momento, las gotas deslizan sin fricción por la superficie y los valores de WCA se disparan, a pesar de que los datos registrados no parecen superar los 150°, esperables en las superficies superhidrofóbicas. Sin embargo, se ha podido corroborar que el sistema de medida utilizado, asigna valores de WCA menores de los reales para los casos más extremos, a causa de las aproximaciones que realiza el software del equipo al ajustar el perfil de las gotas de agua.

Para poder operar, el equipo utilizado ajusta la forma de la gota a una función. Aunque no sólo utiliza la parte más próxima al horizonte, es decir, la zona de contacto, si no que emplea todo el perfil de la gota; como forma de ponderar los posibles errores que genera el reconocimiento de imagen al aproximarse al horizonte como consecuencia de la presencia de rugosidades en la superficie o sombras en la imagen.

En todas las teorías al respecto de la forma de la gota mencionadas con anterioridad se supone geometría esférica, pero el efecto que ejerce la gravedad sobre las gotas provoca una desviación respecto de dicha geometría, achatándola, lo que las convierte en elipses para ángulos intermedios [16]. El equipo toma esto en cuenta y ajusta las formas a elipses.

Para los ángulos en los que ocurre la superhidrofobicidad, esta aproximación es insuficiente y genera desviaciones que subestiman el valor del WCA [17]. Pues, a medida que aumenta el ángulo de contacto, la gota es cada vez más “alta” y la superficie de contacto es menor; de modo que crece la diferencia entre la presión interna experimentada por la intercara aire-agua en las partes altas de la gota y las partes más próximas a la superficie. Por ello las gotas suficientemente voluminosas presentarán entonces un aspecto distorsionado en las partes inferiores como resultado del gradiente de presión provocado por su propio peso (Figura 4.13) dejando así de ser una elipse.

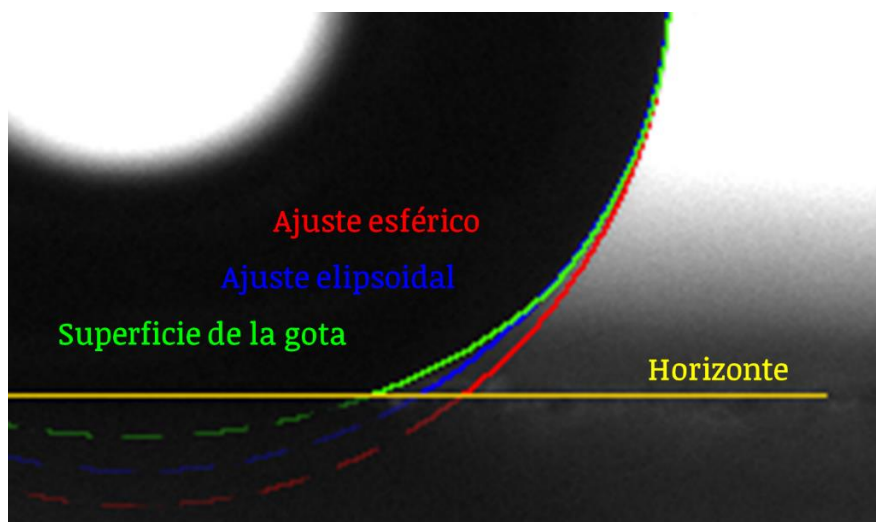


Figura 4.13. Fotografía de una gota depositada sobre una superficie superhidrofóbica donde se muestran el ajuste de la forma de la gota a un perfil esférico, otro elipsoidal, así como la forma real de la gota.

Esto explica por qué no se han registrado ángulos superiores a 140° en las muestras de esta tesis. Lo que no impide observar de forma cualitativa el comportamiento de las gotas sobre la superficie y de los datos registrados.

En la Figura 4.14 se recoge, de igual modo que en la Figura 4.10, el comportamiento de varias gotas de agua depositadas sobre los recubrimientos preparados a medida que estas se evaporan. Para facilitar la comparación entre experimentos se ha normalizado el eje de tiempo a la duración de cada experimento (que depende de la temperatura del laboratorio en cada momento), de modo que $t = 0$ representa el inicio del experimento y $t = 1$ es cuando la gota se ha evaporado por completo.

Se observa como la exposición paulatina de las partículas permite una transición entre los diferentes comportamientos: los recubrimientos con menor rugosidad presentan un carácter hidrófilo que terminan por “liberar” el borde de gota a causa de la tensión superficial acumulada. En los recubrimientos preparados en las proximidades del t_{gel} las gotas presentan un comportamiento diferente que recibe el nombre de efecto pétalo [18]: una hidrofobicidad marcada mientras que su mayor rugosidad provoca que el borde de gota quede totalmente anclado durante todo o casi todo el experimento. Esto se manifiesta como un WCA inicial elevado, pero con evolución negativa y DBD sin variación (P.Ej: Figura 4.14 *P/T70_30m/R0.05*).

No es hasta que cierta cantidad de partículas quedan expuestas en la superficie, que la rugosidad es suficientemente alta como para permitir alojar burbujas de aire en sus intersticios, momento en el cual las gotas de agua dejan de adherirse a la superficie, lo cual queda registrado como un plano horizontal en las curvas de WCA y una línea de pendiente negativa en el DBD. Este fenómeno también se manifiesta en la dificultad para depositar las gotas para su estudio sobre dichas superficies, puesto que, con la más mínima inclinación, éstas ruedan por la superficie hasta caer. La Figura 4.15 recoge fotogramas de un video en el que una gota permanece adherida a la aguja usada para posicionarla, en lugar de quedar depositada en la superficie.

Por tanto, se puede concluir que aquellas superficies preparadas con dispersiones de partículas $\geq 0.5\%$ en peso y aplicadas tras superar el t_{gel} de la pintura, si son superhidrofóbicas, aunque el sistema de medición empleado no permite la estimación correcta del ángulo de contacto de aquellas superficies con un WCA superior a 140° .

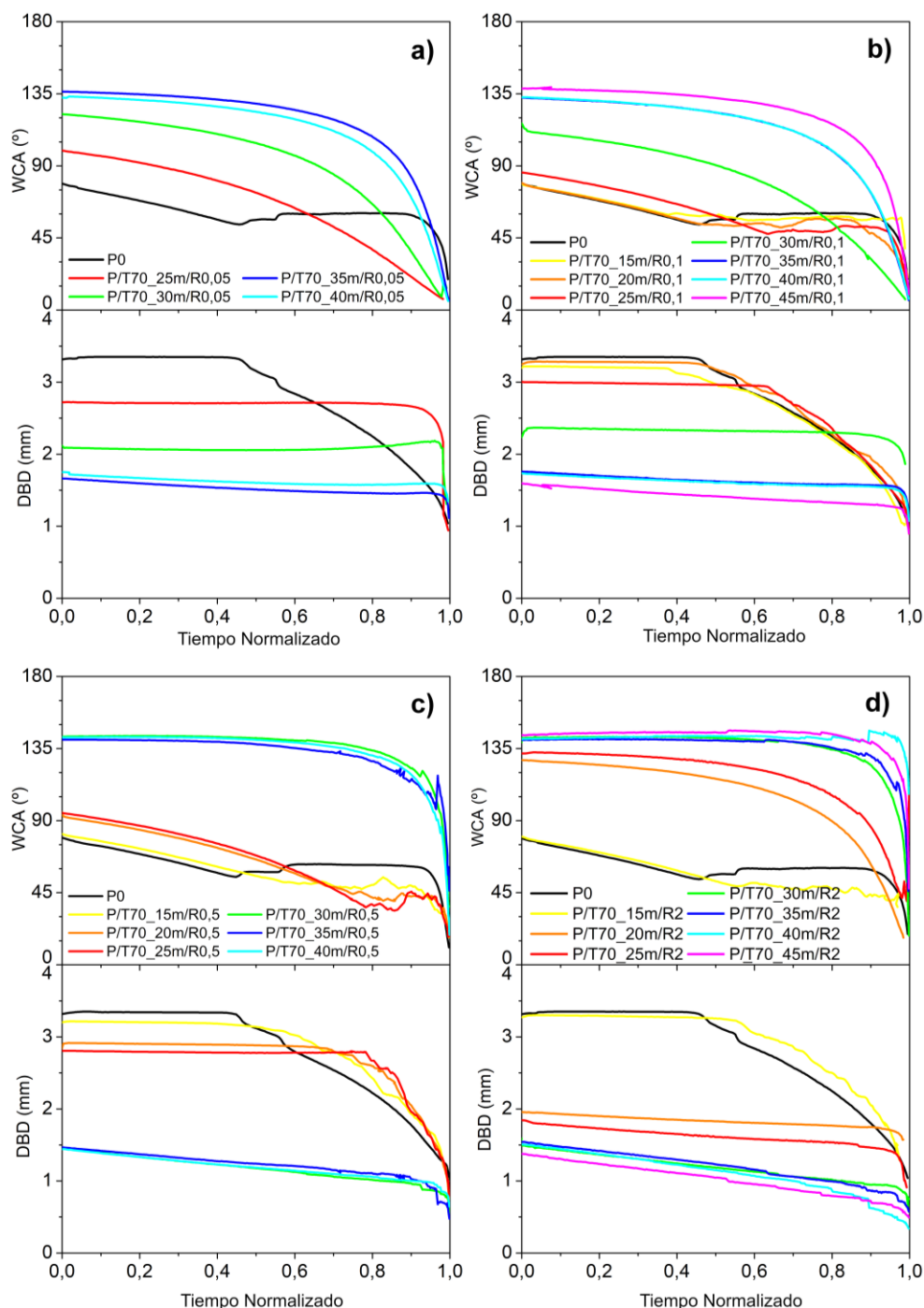


Figura 4.14. Variación del ángulo de contacto (WCA) y del diámetro de la base (DBD) de una gota de agua depositada sobre diversos recubrimientos durante el proceso de evaporación a temperatura ambiente. Recubrimientos de pintura con nanopartículas R812 aplicadas a diferentes tiempos de curado a 70°C a partir de una dispersión de diferentes concentraciones de nanopartículas en THF: A) 0.05 %, B) 0.1%, C) 0.5% y D) 2%.

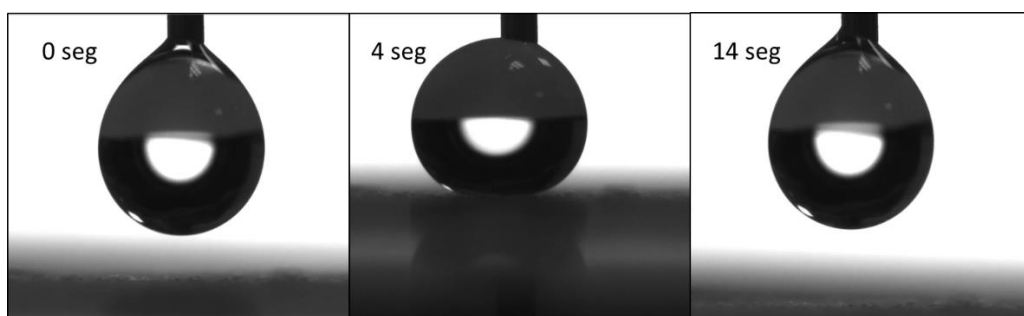


Figura 4.15. Fotogramas de un vídeo que muestra la incapacidad para depositar una gota sobre una superficie de P/T7O_3Om/RO,5.

4.6. Bibliografía

- [1] F.X. Tanner, Droplet Freezing and Solidification, in: Handb. At. Sprays, Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 327–338. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4_16.
- [2] F. Tavakoli, S.H. Davis, H.P. Kavehpour, Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates: initiation and mechanism, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2015) 869–875. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9693-0>.
- [3] W. Kong, H. Liu, A theory on the icing evolution of supercooled water near solid substrate, *Int. J. Heat Mass Transf.* 91 (2015) 1217–1236. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.005>.
- [4] M. Schremb, C. Tropea, Solidification of supercooled water in the vicinity of a solid wall, *Phys. Rev. E.* 94 (2016) 052804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.052804>.
- [5] A. NAKAJIMA, Design of a Transparent Hydrophobic Coating, *J. Ceram. Soc. Japan.* 112 (2005) 533–540. <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.533>.
- [6] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Recent studies on super-hydrophobic films, *Monatshefte Fur Chemie.* 132 (2001) 31–41. <https://doi.org/10.1007/s007060170142>.
- [7] R.M. Fillion, A.R. Riahi, A. Edrisy, A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 797–809. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.015>.
- [8] M. Farzaneh, Atmospheric icing of power networks, Springer u.a, Dordrecht ; Heidelberg u.a., 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8531-4>.
- [9] R. Menini, M. Farzaneh, Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 1941–1946. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.030>.
- [10] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings, *Cold Reg. Sci. Technol.* 65 (2011) 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.001>.

- [11] A. Amirfazli, A.W. Neumann, Status of the three-phase line tension: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 121–141. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.05.001>.
- [12] M.E.R. Shanahan, C. Bourguès, Effects of evaporation on contact angles on polymer surfaces, *Int. J. Adhes. Adhes.* 14 (1994) 201–205. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0143-7496(94)90031-0).
- [13] M.E.R. Shanahan, Simple Theory of “Stick-Slip” Wetting Hysteresis, *Langmuir*. 11 (1995) 1041–1043. <https://doi.org/10.1021/la00003a057>.
- [14] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>.
- [15] C. Bourges-Monnier, M.E.R. Shanahan, Influence of Evaporation on Contact Angle, *Langmuir*. 11 (1995) 2820–2829. <https://doi.org/10.1021/la00007a076>.
- [16] R.A. Meric, H.Y. Erbil, Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry, *Langmuir*. 14 (2002) 1915–1920. <https://doi.org/10.1021/la970147c>.
- [17] N.K. Andersen, R. Taboryski, Drop shape analysis for determination of dynamic contact angles by double sided elliptical fitting method, *Meas. Sci. Technol.* 28 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa5dcf>.
- [18] S. Peng, W. Deng, A facile approach for preparing biomimetic polymer macroporous structures with petal or lotus effects, *New J. Chem.* 38 (2014) 1011. <https://doi.org/10.1039/c3nj01156a>.

Capítulo V

Recubrimientos Hielofóbicos

En el presente capítulo se recogen los resultados obtenidos al modificar el recubrimiento comercial ALEXIT 411-77 mediante diferentes estrategias para reducir la adhesión del hielo a su superficie, tanto en condiciones de laboratorio, como de vuelo simulado, siendo posible esta segunda parte gracias a la colaboración con el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) y el acceso a su túnel de viento engelante (IWT). Se exponen, además, los resultados de los diferentes experimentos de durabilidad practicados sobre los recubrimientos preparados en éste y en anteriores capítulos.

5.1. Introducción

En capítulos anteriores se ha expuesto el interés por preparar superficies superhidrofóbicas que permitan la evacuación del agua líquida como método de protección frente a la formación de hielo sobre diversas superficies. Sin embargo, hay situaciones meteorológicas, en la industria aeronáutica en especial, en las que las gotas de agua líquida se enfrían y al contacto con una superficie se congelan instantáneamente sobre ésta [1], no dejando tiempo a su evacuación como líquido.

Parece razonable pensar que una superficie superhidrófoba presente un comportamiento hielófono [2–4]. Sin embargo, cada vez está más aceptado que no es necesariamente así, pues aunque las superficies superhidrófobas evitan o retrasan la formación de hielo, no facilitan su eliminación una vez formado [5–8]. Lo cual puede explicarse teniendo en cuenta que la rugosidad a pequeña escala, intrínseca al comportamiento superhidrófobo, actúa como multitud de puntos de anclaje para los bloques de hielo, que se forman tras mojar la superficie en forma de agua líquida. Aumentando la adhesión en lugar de reducirla. Además, esto supone que, al retirar el hielo de estas superficies mediante fuerzas externas, se produzca un efecto erosivo sobre dicha rugosidad que termina por deteriorar, asimismo, el comportamiento superhidrófobo [8–11].

Sin embargo, sería necesario aclarar que la rugosidad a la escala macrométrica ($>1\ \mu\text{m}$) sí permite una reducción de la energía necesaria para eliminar un bloque de hielo congelado sobre una superficie. Aunque la energía interfacial sigue siendo la misma, las irregularidades permiten la aparición de zonas de concentración de esfuerzos mecánicos, y, por tanto, sería en estas zonas en las que la intercara hielo-sustrato se quebraría con mayor facilidad, generando una grieta de fácil propagación a lo largo de toda la intercara [12–14].

Así pues, para componentes que operan en condiciones de agua subenfriada, donde las gotas impactan sobre la superficie y quedan congeladas en una fracción de segundo, se plantean otras estrategias para facilitar la eliminación de la capa de hielo formada [15]: ya sea inspirándose en los sistemas activos de deshielo que emplean líquidos descongelantes, como es el caso de las superficies infundadas con líquidos lubricantes (Slippery Liquid Infused Porous Surfaces, SLIPS), que consisten en

superficies nanoestructuradas que pueden contener un líquido entre los intersticios de su estructura superficial [16–18]. De este modo el agua o el hielo quedan depositados sobre una capa de líquido que actúa como lubricante entre el sustrato sólido y el hielo, permitiendo el movimiento del segundo sobre el primero; por lo que presentan una muy buena capacidad antihielo. Sin embargo, su estabilidad mecánica es muy reducida, al presentar problemas para mantener el líquido lubricante en su lugar frente a condiciones de alta exigencia, lo que implica una pérdida total de las propiedades antihielo una vez eliminado.

Por otro lado, aprovechando el efecto de la rugosidad macroscópica, existen patentes que reivindican la disminución de la adhesión del hielo mediante el empleo de recubrimientos cargados con partículas de diferente naturaleza que dotan a la superficie de una marcada rugosidad [19,20].

Finalmente, extrapolando el funcionamiento de las superficies superhidrofóbicas, si bien la rugosidad en la escala nanométrica puede llegar a ser un problema, un comportamiento químico superficial que reduzca las interacciones con el hielo se presenta también como un buen método para reducir su adhesión a una superficie y facilitar su eliminación. Así pues, es posible encontrar superficies preparadas a partir de compuestos fluorados o perfluorados, cuya baja afinidad por las moléculas de agua los hace ideales como recubrimientos hielófobos [21].

El objetivo de este capítulo consiste en el desarrollo de una superficie con baja afinidad al agua que presente buenas propiedades anti-hielo, adecuándola a los criterios de economía y escalabilidad presentados también en capítulos anteriores. Un método interesante por su sencillez, escalabilidad y bajo coste es el método sol-gel. También ha sido necesario desarrollar y optimizar un método para el estudio del comportamiento de estas superficies frente al hielo.

5.2. Diseño de un método de caracterización apropiado

En la actualidad no existe un método estandarizado comúnmente extendido para la evaluación de la capacidad de protección contra la formación de hielo. Por ello, basándose en montajes previamente descritos en la bibliografía [22–24], se ha desarrollado y optimizado un dispositivo que permite realizar una medida directa de la adhesión del hielo sobre los recubrimientos a partir de la determinación de la fuerza necesaria para desplazar un bloque de hielo creado sobre la superficie del recubrimiento de superficie conocida. En la literatura puede encontrarse que se consideran anti-hielo aquellas superficies cuya resistencia a la cizalla no supera los 100~150 kPa [16,21,25–29], valor que se ha tomado como referencia para este trabajo.

Los experimentos se han llevado a cabo mediante una máquina universal de ensayos mecánicos junto con un dispositivo diseñado expresamente para alojar las probetas y enfriar su superficie (Figura 5.1 y Figura 5.2).

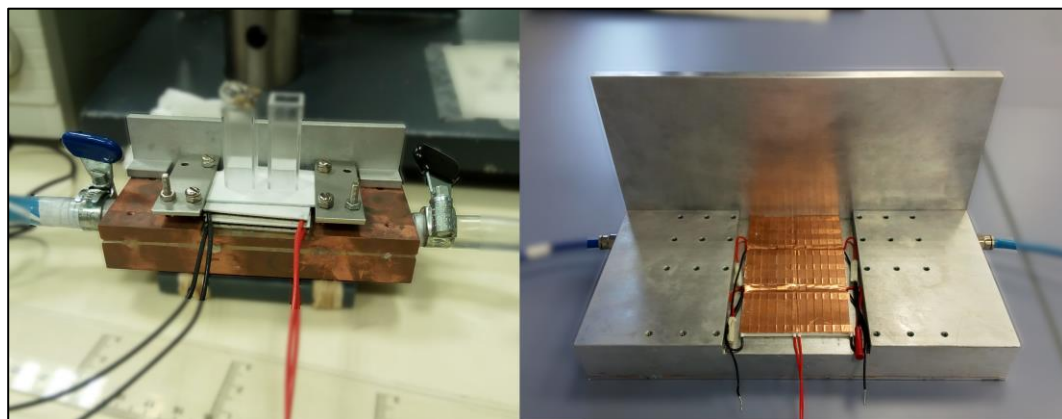


Figura 5.1. Fotografías del útil diseñado para la medida de la adhesión del hielo.

A la izquierda, la primera versión con 2 muestras.

A la derecha, la segunda versión, con las celdas Peltier al descubierto.

El útil consiste en un cuerpo metálico, mecanizado en cobre en la primera versión y en acero en la segunda, que permite sujetar las muestras y colocarlas tanto en posición vertical como horizontal. Sobre las muestras se colocan unos moldes con agua para generar unos cubitos de hielo de dimensiones conocidas que permanecen en posición horizontal hasta que el agua se congela.

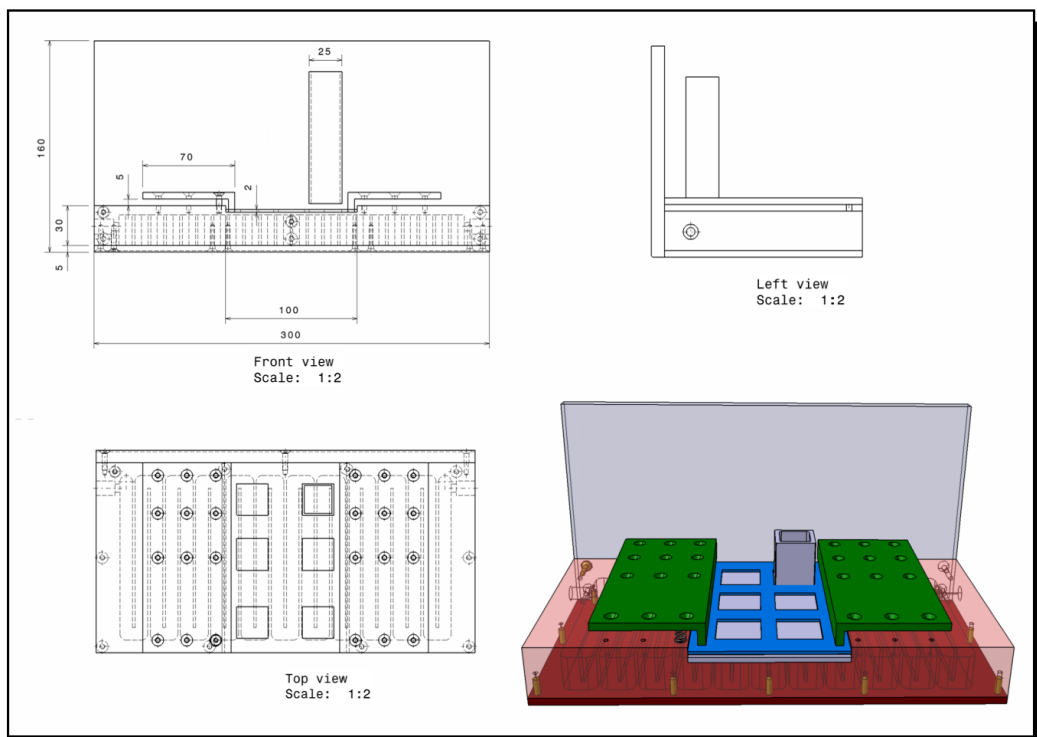


Figura 5.2. Boceto en Alzado-planta-perfil y representación tridimensional del útil para los experimentos de adhesión de hielo.

La capacidad de enfriamiento se ha conseguido colocando inmediatamente debajo de las muestras un conjunto de celdas Peltier conectadas en serie (Figura 5.1.Derecha), que por efecto Peltier [30] enfrían la superficie de los recubrimientos y calientan el dispositivo. Para disipar el calor extraído de las probetas, el dispositivo se encuentra refrigerado mediante el empleo de un tubo que bombea agua a 7°C por su interior, alcanzándose de este modo temperaturas de hasta -15°C en la superficie de las muestras.

Una vez congelada el agua contenida en los moldes, el dispositivo se gira 90° de manera que la probeta queda en posición vertical; posición en la que se lleva a cabo el ensayo de cizalladura (Figura 5.3). Para ello, el dispositivo debe mantener las muestras en su lugar durante los ensayos, para lo cual dispone de cierres fijados con tornillos que permiten sujetar firmemente las probetas.

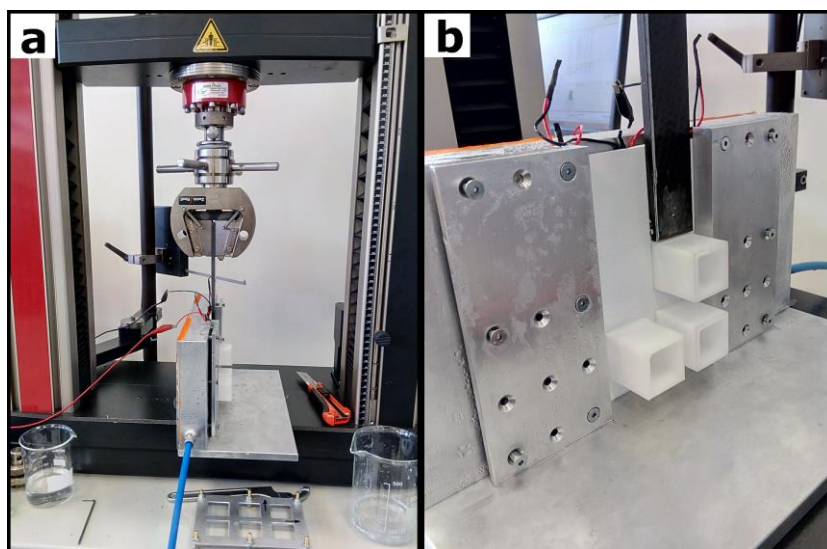


Figura 5.3. Dispositivo para la medida de la adhesión de hielo: a) Vista general del montaje durante un experimento; b) Detalle del transductor de fuerza actuando sobre una de las cubetas.

Con este montaje se han llevado a cabo los experimentos de cizalladura sobre diferentes probetas, obteniendo las curvas de tensión-desplazamiento de las que se ha extraído el dato de esfuerzo de adhesión, es decir, el valor registrado justo antes de la rotura y separación de la interfase, que normalmente coincide con el punto de mayor tensión registrado en cada ensayo (Figura 5.4).

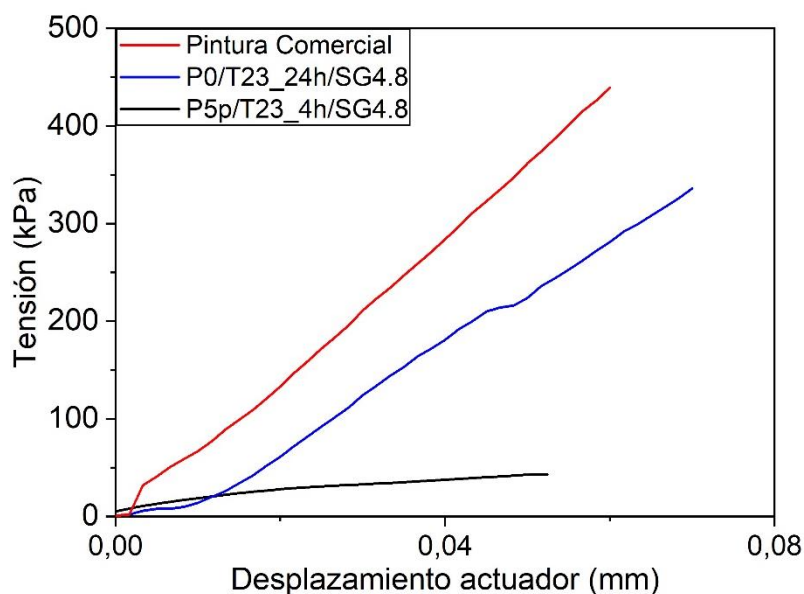


Figura 5.4. Ejemplo de ensayos de adhesión del hielo de tres superficies: la pintura comercial y dos de los recubrimientos preparados durante este trabajo.

5.3. Carácter hielofóbico de las superficies

En primer lugar, es necesario determinar un punto de partida, por lo que se evalúa la adhesión del hielo para el caso de la pintura comercial sin modificar, la cual presenta un valor de adhesión de 494 ± 167 kPa. Es necesario destacar que es muy habitual encontrar datos de esta magnitud con valores de dispersión tan elevados como el mostrado. Esto se debe a que en el proceso de solidificación del hielo se crea una estructura única cada vez, que puede presentar propiedades mecánicas con leves diferencias, pero que afectan notablemente al comportamiento de la intercara hielo-pintura, siendo así que en la literatura tampoco se encuentran métodos experimentales con mejores valores de precisión, ya sea para este mismo material o para otros [27]. Todos los valores experimentales de esta propiedad que se muestran en este trabajo son medias de al menos 10 medidas.

A continuación, se evaluaron los recubrimientos preparados en las secciones anteriores: los recubrimientos modificados con polidimetilsiloxano (PDMS) (Tabla 5.1), y los que presentaban partículas expuestas en su superficie. De estos últimos no se incluyen resultados, ya que después de uno o dos ensayos de adhesión las nanopartículas de la superficie se desprenden y la superficie pierde su funcionalidad.

Tabla 5.1. Resultados de los experimentos de adhesión de hielo a muestras planas.

Se incluyen los datos de ángulo de contacto mostrados en el capítulo IV.

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Ángulo de retroceso (°)	Fuerza de adhesión (kPa)	Reducción de la adhesión vs P0 (%)
P0	$77,6 \pm 1,0$	$49,1 \pm 1,3$	494 ± 167	--
P2p	$96,4 \pm 0,8$	$62,5 \pm 0,8$	266 ± 101	46%
P5p	$87,8 \pm 1,1$	$66,5 \pm 4,5$	297 ± 122	40%
P10p	$83,0 \pm 2,7$	$61,7 \pm 4,4$	256 ± 103	48%

Los datos de la Tabla 5.1 muestran similitudes en el comportamiento de la fuerza de adhesión y el ángulo de retroceso. Como se menciona en la discusión del capítulo IV, la incorporación de PDMS en la matriz polimérica de la pintura genera una separación de fases en la superficie (zonas con altas concentraciones de PDMS y zonas con menor presencia del mismo). En las zonas ricas en PDMS, las moléculas de agua interaccionan de forma más débil, por lo que la fuerza necesaria para separar el hielo

formado a partir de estas gotas del recubrimiento ha de ser menor, produciéndose la ruptura inicial de la interfase, que luego se propaga separando el bloque de hielo más fácilmente [14,26,28]. También cabe destacar que al incorporar PDMS en la pintura que forma la superficie, la fuerza de adhesión del hielo no varía en función de la cantidad total del aditivo, pues una vez presente, dichas zonas aparecen, facilitando la formación de la grieta.

5.4. El proceso sol-gel

Para reducir la adhesión al hielo de las superficies de pintura modificadas con PDMS, se propone el método sol-gel como forma de preparar un nuevo material híbrido que pueda mejorar las propiedades de la superficie.

El proceso sol-gel es un método muy versátil de preparación de materiales de diferente naturaleza, compatible con la aplicación mediante un aerógrafo. Esta técnica consiste en la preparación de una solución (sol) con los precursores moleculares pertinentes, normalmente alcóxidos metálicos, que tras un proceso de hidrólisis comienzan a reaccionar para formar coloides y más tarde un gel (Figura 5.5) [31]. Este gel es secado y densificado mediante tratamientos térmicos, los cuales acabarán determinando la morfología del material preparado: partículas de uno u otro tamaño [31,32], películas homogéneas de material [31,33,34], como es nuestro caso (Figura 5.6) o, incluso, materiales porosos y/o aerogeles [35].

De este modo, al partir de los alcóxidos metálicos se obtienen los correspondientes óxidos amorfos, donde al combinar diferentes precursores, es posible obtener óxidos mixtos en proporciones variables. Además, al combinar los alcóxidos con alquil-alcóxidos, con grupos alquilo no hidrolizables (Figura 4.3 del capítulo IV), se consigue incorporar estos grupos alquilo a la estructura final del material, llevando a cabo la síntesis de estructuras híbridas entre la sílice y las siliconas [31,35,36]. Y, en función de la proporción y naturaleza de los grupos alquilo incorporados, las propiedades del nuevo material se aproximarán más a uno u otro. Es decir, presentarán unas propiedades fisicoquímicas intermedias entre ambos.

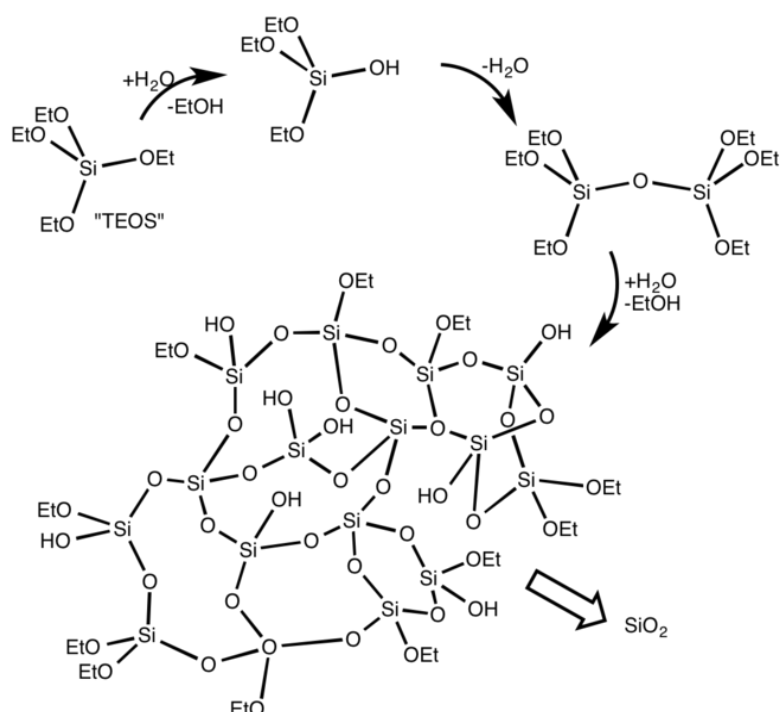


Figura 5.5. Proceso de hidrólisis y reticulación que ocurre durante el proceso sol-gel del tetraetilortosilicato (TEOS) para formar sílice.

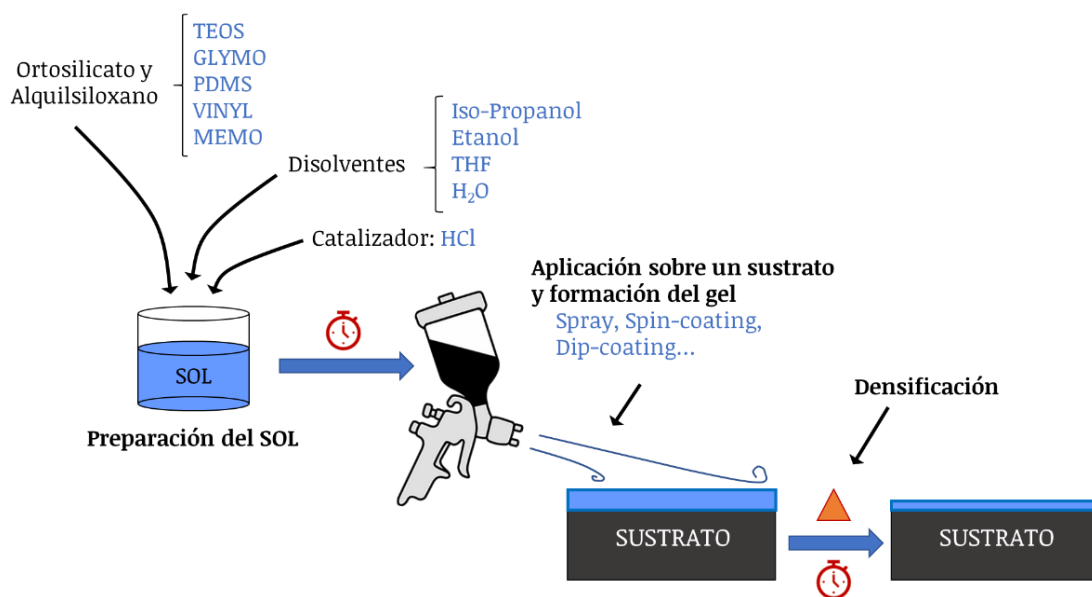


Figura 5.6. Esquema del procedimiento sol-gel empleado para la preparación de algunos de los recubrimientos de este trabajo.

De este modo es posible preparar materiales duros y frágiles como las cerámicas, o elásticos como los polímeros y con poca afinidad por las moléculas de agua. Cabe señalar que, de nuevo, se ha prescindido del uso de reactivos fluorados para la preparación de estos recubrimientos, cuyo coste los hace poco interesantes desde el punto de vista industrial, además de suponer un perjuicio desde el punto de vista medioambiental.

A continuación, se recogen un conjunto de formulaciones diferentes empleadas para la síntesis de diferentes soles (detalles del método de preparación en la Sección 2.2.1.d del Capítulo II).

Tabla 5.2. Listado de varios soles preparados durante este trabajo y detalle de los reactivos empleados.

Nombre*	Agua (mL)	EtOH / THF (mL)	TEOS** (mL)	PDMS** (mL)	GLYMO** (mL)	HCl (mL)
SG3	9	EtOH 3,7	2,5	0	GLYMO 2,5 + HMDZ 0,5	0,17
SG4.1	9	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,17
SG4.5	8	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.8	6	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.6	4.5	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.3	4	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.9	2	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.4	1	EtOH 3,7	2,5	0	2,5	0,2
SG4.7	5	EtOH 3,7	2	0	3	0,2
SG5	4.5	EtOH 8,2	2,5	0	2,5	0,17
SG8	9	EtOH 3,7	1,25	3,75	0,625	0,17
SG9	0.36	THF 9,06	0,22	1,16	MEMO 0,11	0,014
SG10	0.72	THF 9,06	0,45	2,3	0,22	0,027
SG11	9	EtOH 3,7	1,25	2,5	0,625	0,17
SG12	2	THF 5	0,44	0,58	0	0,075
SG13	9	EtOH 3,7	2,5	0	1,25	0,17
SG13b	8	EtOH 3,7	2,5	0	1,25	0,2
SG14	0.2	THF 3,5	2,5	0	2,5	0,1
SG15	0.2	THF 5	1,32	1,78	0	0,1
SG16	1.5	EtOH 2,5 + THF	2,5	0	2,5	0,2
SG17	1.5	EtOH 4 + THF 4	2,5	0	2,5	0,2

*Las mezclas se muestran ordenadas de manera que sea más fácil su comparación.

**Las abreviaturas referentes a los alquilsiloxanos empleados vienen descritas en la Figura 4.3 del capítulo IV.

No todas las formulaciones propuestas gelificaban: las mezclas sin etanol (EtOH) como disolvente dieron lugar a una separación de fases inmiscibles (SG9, SG10, SG12, SG14 y SG15); algunos soles gelificaban a una velocidad muy lenta (SG9 y SG10). Por otro lado, las mezclas SG16 y SG17 que contienen THF y etanol como solventes mostraban una alta tensión superficial y gelificaban de forma heterogénea, lo que daba lugar a la formación de un recubrimiento que sólo cubría parcialmente la superficie.

5.4.I. La influencia de la rugosidad

Como se ha mencionado en la introducción, tanto la rugosidad a escala micrométrica como a escala macrométrica condicionan la adhesión del hielo a las superficies [14]. Las muestras anteriormente estudiadas presentan rugosidad en la escala nanométrica, por lo que su adhesión al hielo no se ve afectada (Tabla 5.3). Si bien los resultados de los dos últimos recubrimientos no fueron satisfactorios, de ellos surgió la metodología para crear una rugosidad superficial en la escala micrométrica.

Se prepararon soles que sí gelificaban de manera uniforme. Pero se aplicaron con el aerógrafo de manera que se depositaban como pequeñas gotas del líquido sobre la superficie. Al solidificar, el sol generaba una fase sólida que cubría parcialmente la superficie de pintura subyacente (Figura 5.7). Lo que a su vez producía una rugosidad artificial, tal y como se recoge en los perfiles de rugosidad de la Figura 5.8.

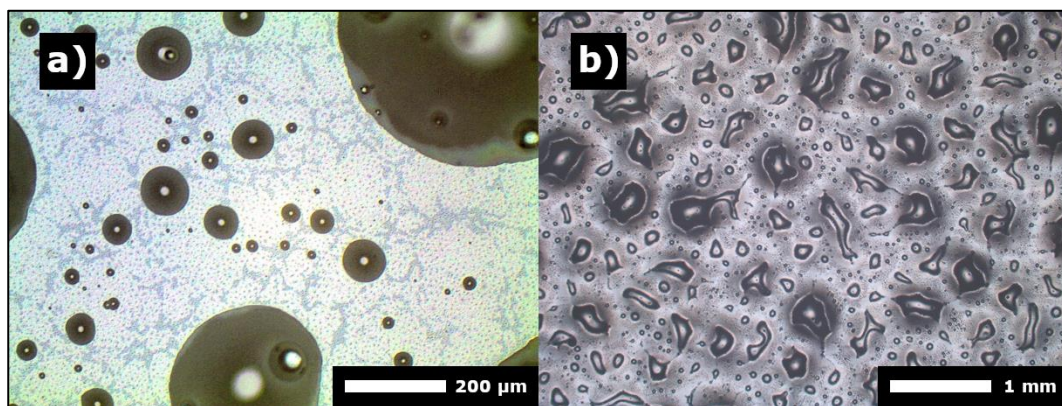


Figura 5.7. Micrografías de M.O. de muestras de sol-gel aplicado a diferentes tiempos de curado de la pintura subyacente. a) Prop/T23_24h/SG4.6 b) Prop/T23_4h/SG4.9.

De igual modo a como ocurría con las partículas del Capítulo IV, al aplicar una capa de material sobre la pintura se introduce una nueva variable: el grado de curado de la

pintura en el momento de aplicación del siguiente recubrimiento. De manera que la pintura puede encontrarse parcialmente curada cuando las gotas de sol-gel llegan a su superficie, lo que permite que penetren parcialmente, como ocurría con las ya mencionadas partículas (Figura 5.7b). De esto se deduce que la rugosidad depende a su vez del grado de curado de la pintura, así como del tamaño de las gotas, que está relacionado con la presión de aplicación del sol-gel, tal y como se ha podido comprobar anteriormente (Figura 5.8 y Tabla 5.3).

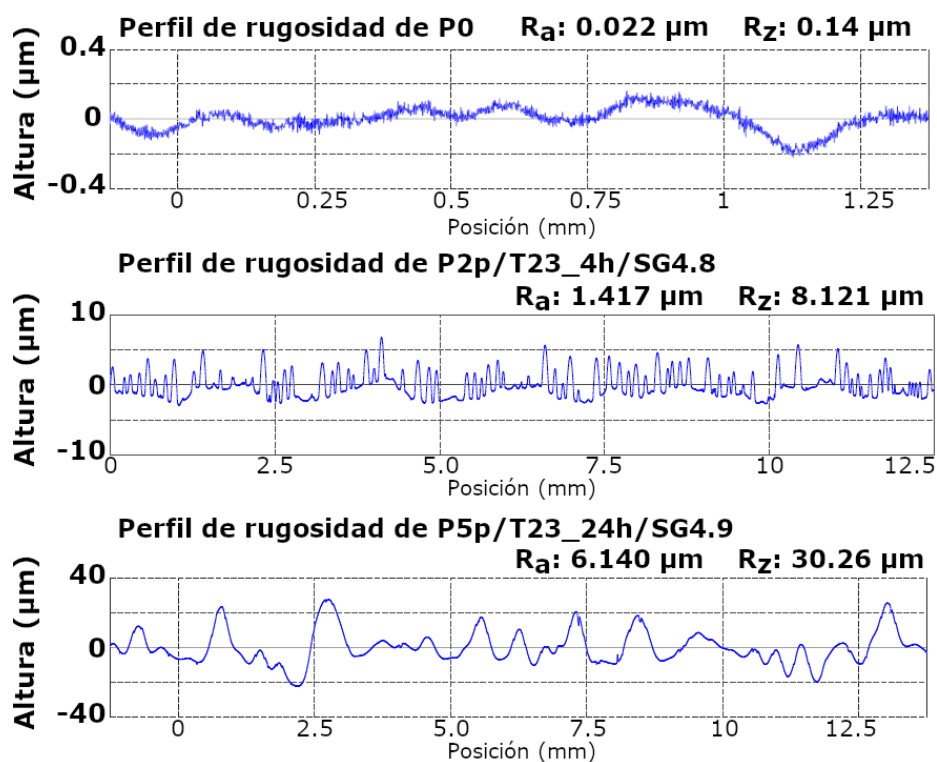


Figura 5.8. Perfiles de rugosidad de una muestra de pintura comercial (arriba), una superficie P2p/T(23)_(4h)/SG4.8 (medio) y una superficie de P5p/T(23)_(24h)/SG4.9 (abajo). Nótese que la escala vertical en cada gráfico es muy diferente.

Presiones de aplicación altas implican la formación de gotas de gran tamaño, al aumentar el efecto Venturi por el cual la pistola aerográfica es capaz de extraer mayor cantidad del líquido del depósito. Dichas gotas de mayor tamaño, al llegar a la superficie, tienen mayor probabilidad de coalescer, generando protuberancias más grandes tras gelificar (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Datos de rugosidad de algunos recubrimientos seleccionados.

Muestra	Rugosidad Media “R_a” (μm)	Profundidad Media “R_z” (μm)
P0p	0,017 ± 0,006	0,115 ± 0,051
P0p/T23_24h/SG4.5	3,65 ± 0,43	15,59 ± 3,91
P0p/T23_24h/SG4.6	8,53 ± 2,22	45,76 ± 9,38
P0p/T23_24h/SG4.7	13,10 ± 4,80	62,96 ± 19,34
P0p/T23_24h/SG4.8	4,40 ± 1,28	26,71 ± 8,31
P0p/T23_24h/SG4.9	5,91 ± 1,28	32,79 ± 5,76
P2p	0,062 ± 0,012	0,45 ± 0,11
P5p	0,028 ± 0,008	0,28 ± 0,17
P5p/T23_4h/SG4.9	5,18 ± 1,89	25,74 ± 8,08
P5p/T23_7h/SG4.9	8,36 ± 3,76	44,13 ± 17,77
P5p/T23_24h/SG4.9	6,40 ± 1,66	34,86 ± 7,02
P5p/T23_4h/SG4.8(2bar)*	1,04 ± 0,38	5,20 ± 1,64
P5p/T23_4h/SG4.8(3bar)*	2,03 ± 0,58	10,72 ± 2,75
P5p/T23_4h/SG4.8(4bar)*	4,28 ± 1,39	20,38 ± 6,15
P10p	0,034 ± 0,015	0,310 ± 0,096
P10p/T23_4h/SG4.9	6,58 ± 1,54	29,68 ± 5,53
P10p/T23_24h/SG4.9	6,63 ± 2,09	37,16 ± 8,49
SG4.9 (Capa Continua)	0,004 ± 0,001	0,029 ± 0,007

**Se indica la presión a la cual se ha aplicado la mezcla sol-gel sobre la pintura. El resto de las mezclas sol-gel de la tabla fueron preparadas a 2 bar; como la pintura.*

Todos los recubrimientos se sometieron a ensayos de adhesión de hielo para evaluar su adherencia. La Figura 5.9 muestra los ensayos mecánicos de tres recubrimientos distintos. Y en la Tabla 5.4 puede comprobarse que los experimentos presentan una dispersión de hasta el 40% en el punto de máxima tensión o mayor energía acumulada para cada material.

Sin duda, este hecho podría generar incertidumbre respecto a la calidad del proceso de medida, pero los trabajos consultados, y detallados en la bibliografía, presentan desviaciones similares [10,21,27,37,38] empleando métodos de evaluación de la adhesión semejantes al aquí descrito.

Parece aceptado por la comunidad científica que este fenómeno se debe a que cada bloque de hielo creado durante los ensayos es único: pues presenta una ordenación particular de sus dominios, fronteras de grano, dislocaciones, etc. características que afectan a la estabilidad de la interfase hielo-superficie.

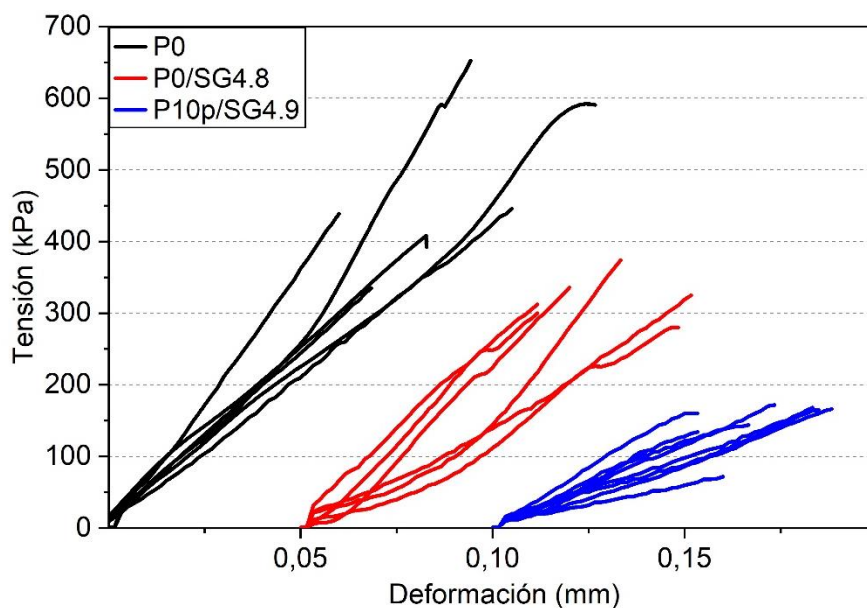


Figura 5.9. Ensayos mecánicos de adhesión de hielo para 3 recubrimientos diferentes: Pintura normal, Pintura con protuberancias de sol-gel y Pintura modificada con PDMS y con protuberancias de otro sol-gel. Cada grupo de ensayos se ha desplazado a lo largo del eje X para facilitar la visualización de los datos.

La aplicación de un esfuerzo externo sobre el hielo lleva asociada una deformación de tensión, compresión o torsión. La extensión de esta deformación depende de sus propiedades mecánicas, las cuales están íntimamente relacionadas con sus características estructurales. Por ello, en los ensayos realizados (Figura 5.9), se observan distintas pendientes para cada una de las rectas representadas.

La formación de una grieta en la intercara hielo-recubrimiento se debe a la tensión acumulada como resultado de la deformación del hielo a causa de las fuerzas aplicadas [26,39,40]. Por ello, tanto la elasticidad del recubrimiento como la naturaleza del hielo son críticas para definir la estabilidad de la intercara hielo-recubrimiento.

Tabla 5.4. Valores de adhesión de hielo para diferentes recubrimientos.

Muestra	Rugosidad Media “R _a ” (μm)	Profundidad Media “R _z ” (μm)	Fuerza de adhesión (kPa)	Reducción de la adhesión vs P0 (%)
P0p	0,017 ± 0,006	0,115 ± 0,051	494 ± 167	--
P0p/T23_24h/SG4.5	3,65 ± 0,43	15,59 ± 3,91	372 ± 93	25%
P0p/T23_24h/SG4.6	8,53 ± 2,22	45,76 ± 9,38	345 ± 106	30%
P0p/T23_24h/SG4.7	13,10 ± 4,80	62,96 ± 19,34	359 ± 80	27%
P0p/T23_24h/SG4.8	4,40 ± 1,28	26,71 ± 8,31	320 ± 33	35%
P0p/T23_24h/SG4.9	5,91 ± 1,28	32,79 ± 5,76	321 ± 33	35%
P2p	0,062 ± 0,012	0,45 ± 0,11	266 ± 101	46%
P2p/T23_4h/SG4.9	1,16 ± 0,17	7,00 ± 0,71	111 ± 27	76%
P5p	0,028 ± 0,008	0,28 ± 0,17	296 ± 121	40%
P5p/T23_4h/SG4.9	5,18 ± 1,89	25,74 ± 8,08	118 ± 68	76%
P5p/T23_7h/SG4.9	8,36 ± 3,76	44,13 ± 17,77	172 ± 110	65%
P5p/T23_24h/SG4.9	6,40 ± 1,66	34,86 ± 7,02	128 ± 46	74%
P5p/T23_4h/SG4.8(2bar)	1,04 ± 0,38	5,20 ± 1,64	20 ± 17	96%
P5p/T23_4h/SG4.8(3bar)	2,03 ± 0,58	10,72 ± 2,75	90 ± 54	81%
P5p/T23_4h/SG4.8(4bar)	4,28 ± 1,39	20,38 ± 6,15	74 ± 30	85%
P10p	0,034 ± 0,015	0,310 ± 0,096	256 ± 103	48%
P10p/T23_4h/SG4.9	6,582 ± 1,538	29,68 ± 5,53	190 ± 98	62%
P10p/T23_24h/SG4.9	6,631 ± 2,091	37,16 ± 8,49	104 ± 50	79%
SG4.9	0,004 ± 0,001	0,029 ± 0,007	333 ± 63	33%

Por esta razón también la rugosidad es un factor importante en el mecanismo de formación de la grieta. La rugosidad favorece la aparición de puntos de acumulación de tensiones mecánicas, donde aparecerán más fácilmente las grietas. Aunque una rugosidad demasiado pronunciada puede llevar al fenómeno contrario, pues la inserción de las protuberancias en la fase de hielo puede servir para anclar el hielo en los salientes de la superficie. Así pues, se observa que, para recubrimientos con un comportamiento químico como el presentado en epígrafes anteriores, una rugosidad media (R_a) en torno a 1 μm y una profundidad media (R_z) lo más baja posible (Tabla 5.4), dan lugar a recubrimientos con tan baja adhesión que los bloques de hielo se desprenden casi por acción de su propio peso.

5.5. Durabilidad de los recubrimientos

Una vez encontrado un proceso para sintetizar y aplicar un recubrimiento que permite reducir notablemente la adhesión del hielo a la superficie sobre la que se aplica, se intentó escalar el proceso a condiciones más realistas. Para ello, se sometieron algunos de los recubrimientos a diferentes ensayos de control de calidad propios de la industria.

5.5.1. Adhesión al sustrato

Uno de los test más empleados en la industria de las pinturas y barnices es el contemplado en la norma ISO 2409:2003 [41]. En ella se detalla el ensayo del corte enrejado que se emplea para evaluar de forma cualitativa la adhesión de un recubrimiento al sustrato que recubre. En resumen, este ensayo supone hacer una cuadrícula en la superficie recubierta, ayudándose con una cuchilla que corta la pintura profundamente hasta la superficie del sustrato, de manera que se generan unos sectores de pintura cuadrados, unidos al conjunto únicamente por su parte inferior. Luego se coloca una cinta adhesiva sobre ellos y se tira de la misma, para comprobar si se desprende parte o la totalidad de estos sectores.

Los recubrimientos preparados a lo largo de este trabajo muestran una adhesión de tipo 0, es decir, sin descamación o daño algunos tras el test (Figura 5.10).

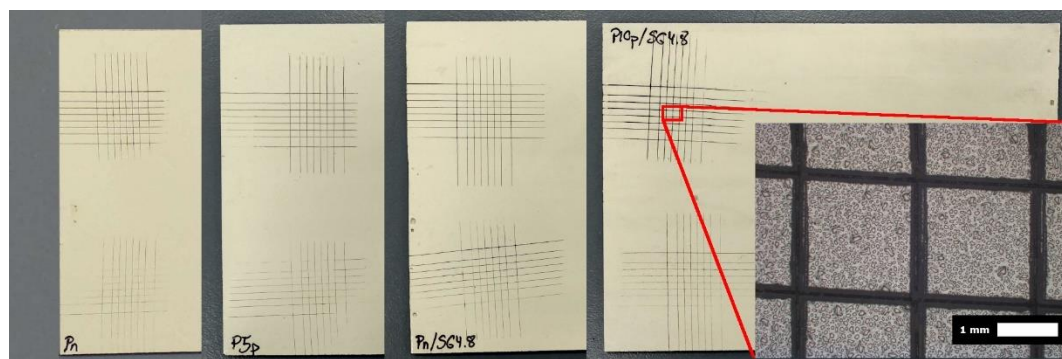


Figura 5.10. Fotografías de varias probetas de (de izq. a dcha.) PO, P5p, PO/T23_24h/SG4.8 y P10p/T23_4h/SG4.8 tras el ensayo de corte enrejado según la norma ISO 2409:2003. Se muestra en detalle una micrografía de M.O. del borde de los cortes de la última muestra.

5.5.2. Resistencia a la erosión y reparabilidad

Otro de los ensayos más frecuentes que se realizan a las pinturas aeronáuticas es la resistencia a la erosión. En general, los aviones se exponen a una gran variedad de condiciones atmosféricas, tanto en tierra (por ej. tormentas de arena, nubes de insectos en el despegue...) como durante el vuelo (por ej. gotas de agua o cristales de hielo en suspensión), capaces de causar daños a la pintura de las aeronaves, a pesar de estar preparada para estos eventos. Por ello, los recubrimientos que mostraban mejores resultados en las pruebas de adhesión de hielo se expusieron a un test de erosión por chorro de arena bajo las indicaciones de la norma ASTM G76-18 [42].

Mediante un chorro de aire a presión se disparan a gran velocidad pequeñas partículas minerales con las que se erosiona la superficie. La descripción del montaje empleado se detalla en el capítulo II. Los resultados tras la exposición muestran la cantidad de material eliminado mediante diferencia de masa (Figura 5.11).

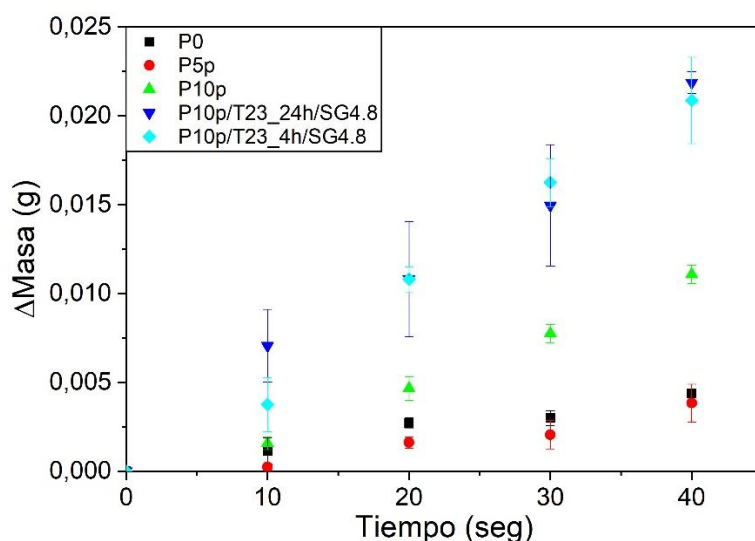


Figura 5.11. Pérdida de masa de varias superficies después del ensayo de erosión en función del tiempo de exposición.

La obtención de la cantidad de material eliminado en función del tiempo de exposición al chorro de arena (Figura 5.11), indica que las muestras con sol-gel presentan un desgaste inicial mucho mayor que las muestras que no tienen esa capa heterogénea de material. Pero, una vez pasados los 10 primeros segundos de exposición, la velocidad de pérdida de material corresponde a la de la pintura

subyacente. Lo cual indica que el sol-gel se elimina rápidamente dada su naturaleza vítrea y frágil. Mientras, el poliuretano subyacente, más elástico, resiste algo mejor el proceso erosivo. Cuanto mayor es la proporción de PDMS en la pintura peor es su comportamiento, lo cual corrobora que con el PDMS la pintura alcanza grados de entrecruzamiento mayores (Sección 4.3.1) y por ello que sea más rígida.

La erosión de las muestras resulta más evidente a partir de las imágenes tomadas mediante microscopía óptica (Figura 5.12 y Figura 5.13). Sin embargo, llama la atención que el sol-gel aplicado con la pintura semi-curada parece aguantar algo mejor los primeros segundos del agente erosivo, al encontrarse mejor adherido a la pintura polimérica. Una vez que la pintura queda al descubierto, se deteriora tan rápidamente como la muestra que no contiene sol-gel desde el principio. En este momento, las dos pinturas se deterioran al mismo ritmo.

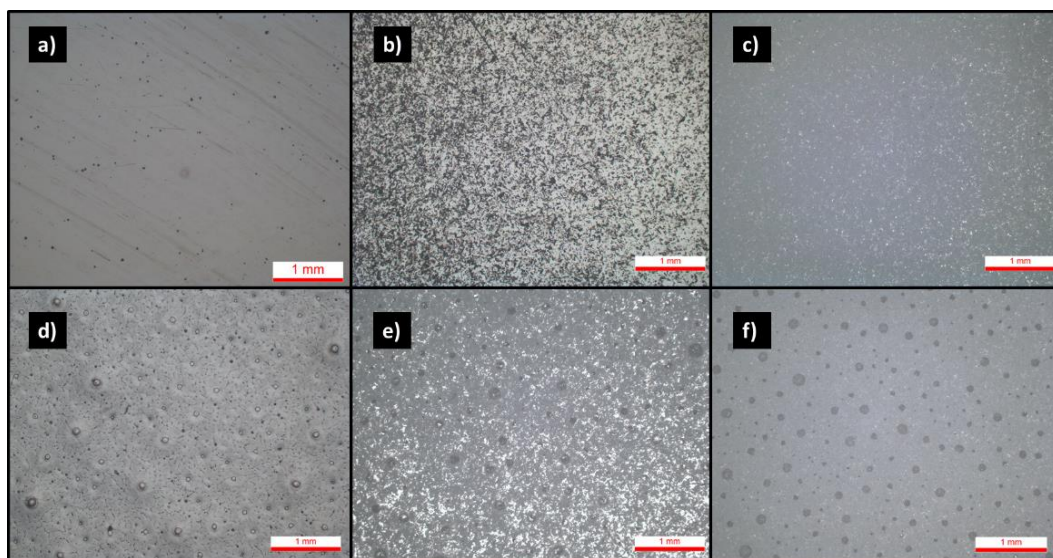


Figura 5.12. Micrografías de M.O. de las superficies de las muestras PO y PIOP/T23_4h/SG4.7: sin erosionar (a y d), erosionadas durante 10 s (b y e) y erosionadas durante 30 s (c y f) respectivamente. La barra de escala representa 1 mm en todos los casos.

Una vez comprobado el comportamiento frente a la erosión de las superficies que contienen la capa de sol-gel y de la pintura subyacente, se plantea la posibilidad de evaluar cual es el comportamiento antihielo del recubrimiento erosionado (Figura 5.14 y Tabla 5.5).

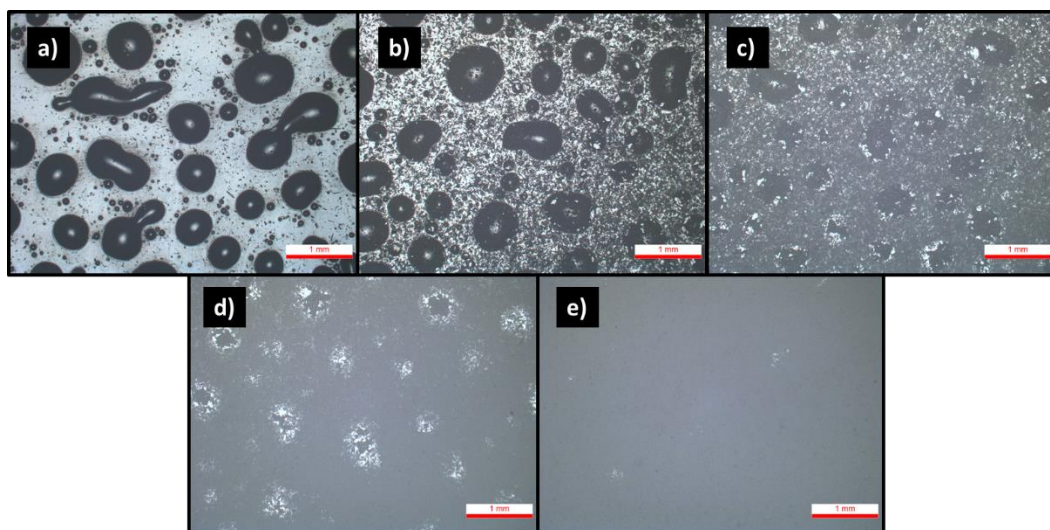


Figura 5.13. Micrografías de M.O. de la superficie del recubrimiento $P_{10p}/T(23)_{(24h)}/SG4.8$ erosionado durante 20 segundos, donde a) muestra una zona de la probeta no dañada y en las siguientes fotografías (b, c, d y e) se muestran zonas cada vez más próximas al centro de la zona erosionada. La barra de escala representa 1 mm en todos los casos.

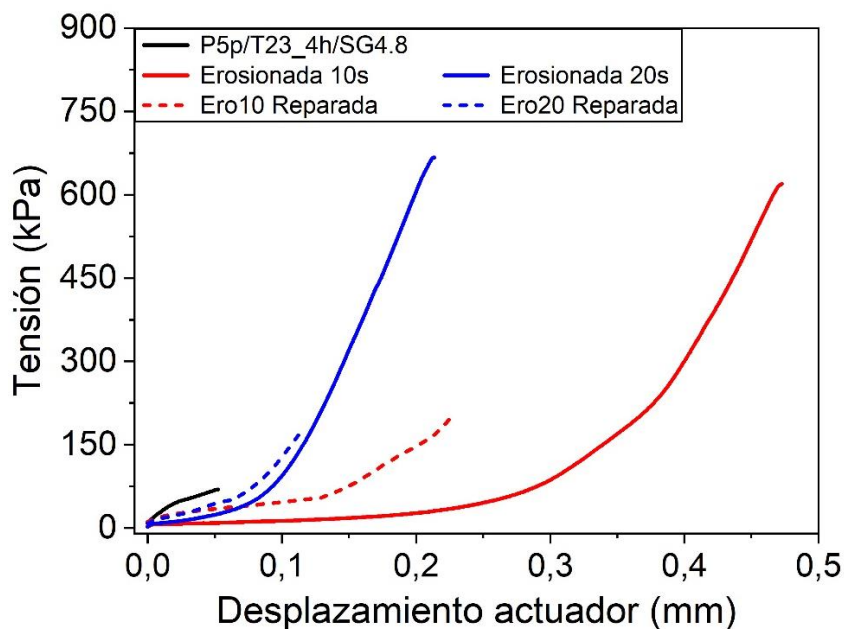


Figura 5.14. Curvas de adhesión del hielo del recubrimiento recién preparado, erosionado y tras la reaplicación de la capa de sol-gel (reparado de la superficie).

Se puede comprobar cómo al dejar la pintura al descubierto con una nueva rugosidad resultado del proceso erosivo, aumenta la adhesión del hielo hasta un valor equiparable al de la pintura comercial. Esto pone de manifiesto la importancia de la rugosidad en lo referente a la propiedad antihielo, así como la necesidad de tener expuesto en la superficie un material con baja afinidad por el agua.

Tabla 5.5. Datos de rugosidad y adhesión de hielo de muestras erosionadas y reparadas.

Recubrimiento	Rugosidad Media “R_a” (μm)	Profundidad Media “R_z” (μm)	Adhesión del Hielo (kPa)	Reducción
P0	0,017 ± 0,006	0,115 ± 0,051	494 ± 167	--
P5p	0,028 ± 0,008	0,28 ± 0,17	296 ± 121	40%
Modificada*	1,04 ± 0,38	5,2 ± 1,6	20 ± 17	96%
Mod.* Erosionada 10 s	2,73 ± 0,72	20,5 ± 4,1	522 ± 136	--
Anterior Reparada	1,30 ± 0,40	6,9 ± 2,1	100 ± 47	80%
Mod.* Erosionada 20 s	3,37 ± 0,64	23,9 ± 7,6	424 ± 179	--
Anterior Reparada	1,50 ± 0,65	8,4 ± 4,4	194 ± 21	60%
P5p/T23_24h/SG4.9	6,4 ± 1,7	37,2 ± 8,5	128 ± 46	74%

**El término Modificada o Mod. hace referencia a la muestra P5p/T23_4h/SG4.8(2bar)*

Ante el evidente deterioro de la superficie se propuso comprobar si era posible recuperar el comportamiento de baja adhesión aplicando solamente la capa vítrea, sin tener que aplicar una nueva capa de pintura. Lo que implica que en las muestras que se denominan “reparadas” no se ha realizado el proceso completo de eliminar la capa de pintura remanente, limpiar la superficie y aplicar de nuevo tanto la pintura como el sol-gel, sino que simplemente se aplicó de nuevo, y en condiciones similares, la capa de sol-gel a varias de las muestras erosionadas. Posteriormente se las sometió a los ensayos de adhesión de hielo (Figura 5.14 y Tabla 5.5).

Aplicar de nuevo el recubrimiento exterior supone recuperar el comportamiento físico-químico de la superficie, así como una rugosidad más próxima a la inicial, aunque dada la morfología de la pintura erosionada, el sol-gel adquiere una nueva disposición superficial, adaptándose a la rugosidad subyacente y rellenando los huecos de la pintura erosionada (Figura 5.15).

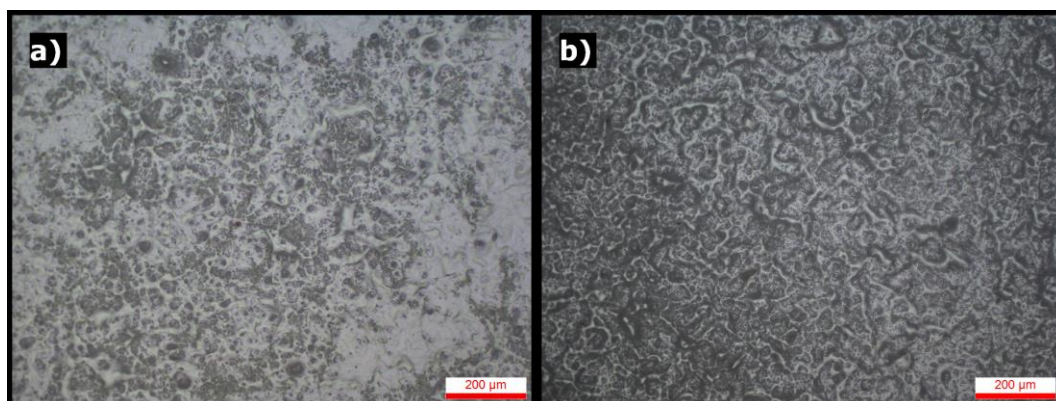


Figura 5.15. Micrografías de la superficie del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 tras erosionarla: a) 10 segundos y b) 30 segundos y luego haber procedido a reaplicar una nueva capa del mismo sol-gel.

Si bien es necesario señalar que la máxima recuperación posible corresponde con la de la aplicación de la pintura curada por completo.

5.5.3. Fatiga del comportamiento hielofóbico de la superficie

Otra de las variables que se ha considerado interesante evaluar en el trabajo ha sido la durabilidad del comportamiento antihielo para comprobar cuánto tiempo puede ser efectiva esta protección. Para ello se llevó a cabo un experimento de fatiga, en el cual se sometió a la misma zona de cada misma muestra al ensayo de adhesión de hielo hasta 100 veces, para ver cómo evoluciona la propiedad antihielo con cada repetición.

En la Figura 5.16 se muestran los resultados de dicho proceso de iteración para la pintura comercial y para el recubrimiento con mejor resultado de reducción de la adhesión durante el primer ensayo, el P5p/T23_4h/SG4.8 (para abreviar SG4.8). De nuevo la dispersión obtenida en los resultados es grande debido al proceso de congelación del agua, el cual genera un bloque de hielo único en cada ocasión. En cualquier caso, se han realizado entre 4 y 6 medidas para cada uno de los ciclos expuestos en la imagen.

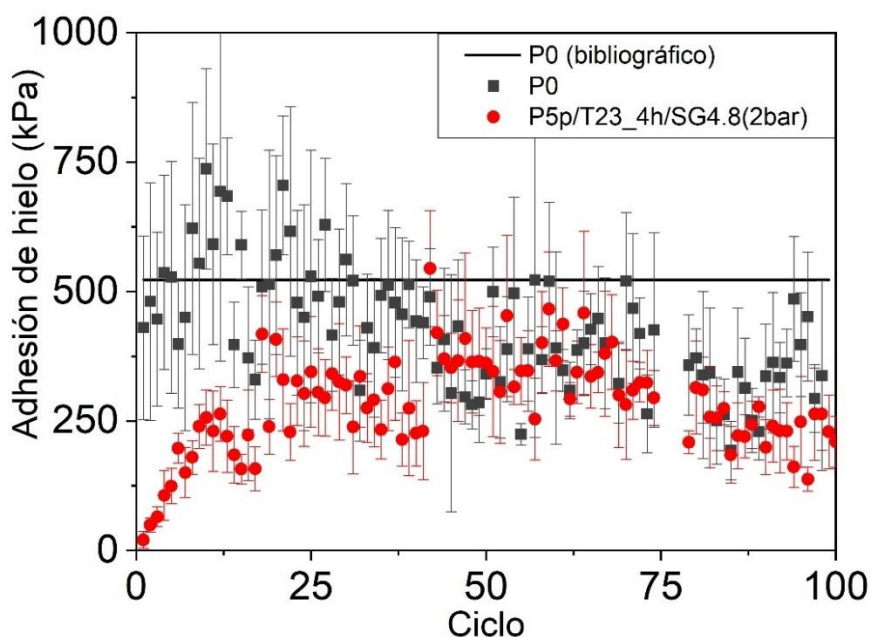


Figura 5.16. Valores de adhesión del hielo para los recubrimientos P0 y P5p/T23_4h/SG4.8 a medida que se someten al mismo experimento repetidamente. Valor bibliográfico para la pintura comercial obtenido de [27].

Los resultados muestran una degradación paulatina del comportamiento durante las primeras 20 repeticiones para el caso del recubrimiento SG4.8. La pintura comercial también presenta un notable desgaste durante, más o menos, el mismo número de ciclos de congelación-despegue.

Posteriormente se produce un cambio en la tendencia del desgaste de ambos recubrimientos: por una parte, el recubrimiento SG4.8 reduce su ritmo de deterioro en lo que podría ajustarse a un comportamiento logarítmico, mientras que la pintura comercial, mucho más afín al hielo en los primeros ensayos, comienza a reducir poco a poco esta afinidad hasta acabar prácticamente convergiendo con los valores del recubrimiento modificado, por debajo de su valor inicial. Sin duda, se podría afirmar que el proceso de cizallado del hielo supone una fuerte agresión de la superficie.

Sin embargo, una primera inspección mediante microscopía óptica (Figura 5.17) no revela ningún daño en la estructura de las gotas que pudiese justificar el cambio de comportamiento en ninguno de los casos.

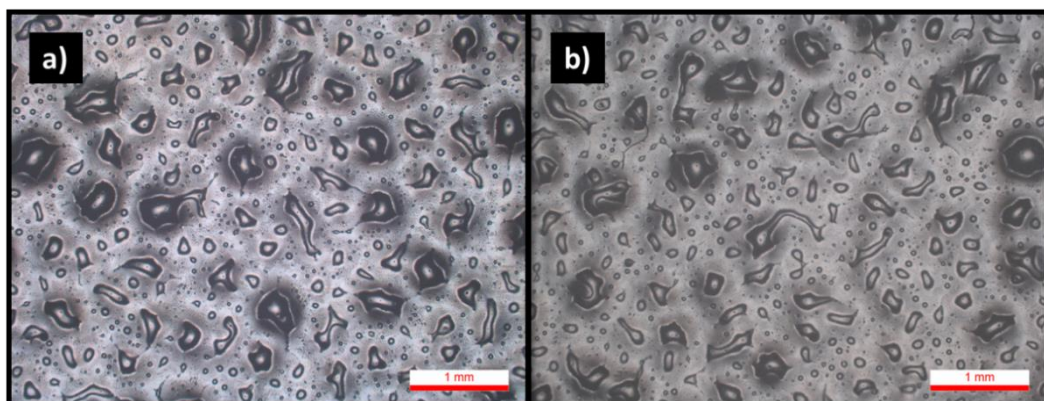


Figura 5.17. Micrografías del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 antes (a) y después (b) de los 100 ciclos de adhesión de hielo.

Con la intención de comprender qué podía estar produciendo esta degradación de las propiedades, se llevó a cabo un seguimiento de la rugosidad a medida que se ejecutaban las repeticiones sobre la muestra, tomando perfiles cada 5 experimentos (Figura 5.18).

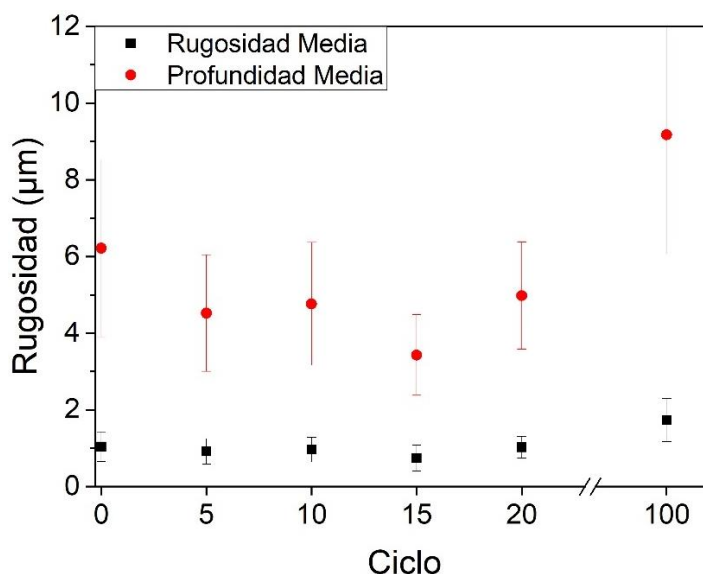


Figura 5.18. Evolución de la rugosidad durante los ciclos de adhesión de hielo para la muestra P5p/T23_4h/SG4.8.

Para el recubrimiento anti-hielo, al final de los 100 ciclos hay un pequeño aumento en la rugosidad media; mientras que durante los primeros 20 ciclos, que es cuando ocurre la mayor degradación, apenas hay un ligero descenso de la rugosidad. Lo cual

podría llevar a pensar que la degradación inicial sea más química que mecánica. En una primera aproximación, la espectroscopía de infrarrojo podría ser una técnica capaz de detectar los cambios químicos esperables. Sin embargo, incluso con el accesorio ATR, la zona de exploración penetra varias micras en la muestra [43]; por lo que se obtendría información tanto de la superficie como del interior del recubrimiento.

De manera alternativa se llevan a cabo una serie de experimentos de ángulo de contacto sobre las muestras antes (0 ciclos) y después (100 ciclos) de los experimentos de adhesión de hielo, lo cual permitiría saber de forma cualitativa si la naturaleza química de la superficie se ha visto modificada (Figura 5.19).

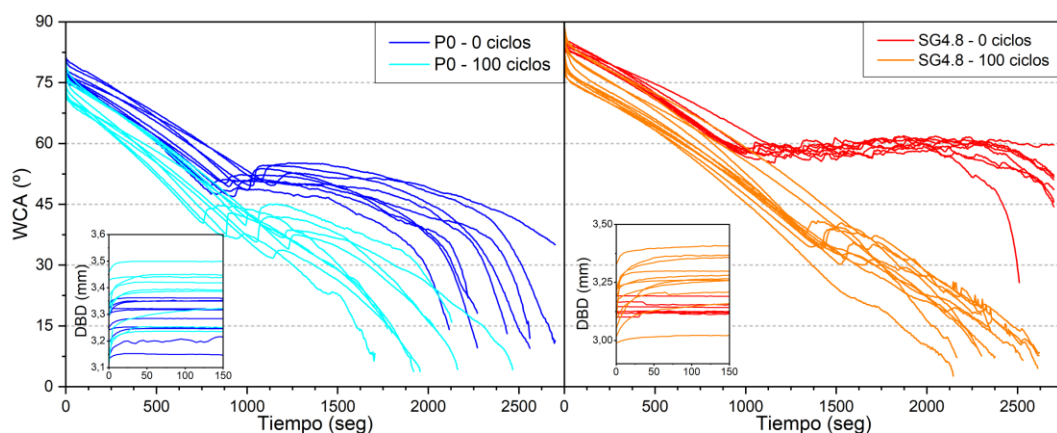


Figura 5.19. Experimentos de WCA sobre una muestra de P0 y otra de P5p/T23_4h/SG4.8, antes y después de 100 ensayos de adhesión de hielo.

Las pruebas de WCA muestran un cambio claro en las propiedades de las superficies. Antes de exponerse al hielo, SG4.8 tenía un RCA cercano a los 60°, y una vez que se liberaba el borde de la gota, ésta no volvía a adherirse a la superficie, si no que deslizaba sobre ella, manteniendo la forma de la gota y el ángulo de contacto casi constante hasta el final de la evaporación (Líneas rojas). Por otro lado, después de la prueba de hielo (Líneas naranjas), las gotas tienen muchas más dificultades para liberarse, mostrando un RCA de 31,7°, y terminan acumulando tanta tensión superficial que se produce una brusca contracción, reflejada como un salto ascendente en el ángulo de contacto. Tras este proceso el borde de caída se adhiere nuevamente y el ángulo de contacto comienza a disminuir una vez más.

La muestra de pintura comercial se comporta de forma similar, pero con un cambio menos drástico: su RCA pasa de 49,1° antes (Líneas Azules) a 37,0° después de los 100 ciclos de cizalladura (Líneas celestes). Advirtiéndose igualmente un cambio en la adhesión de las gotas de agua tras la liberación del borde de gota.

Sin embargo, la falta de un cambio significativo en los valores iniciales del WCA antes y después de los experimentos de cizalladura, tanto en P0 como en SG4.8, indica que la naturaleza química de las muestras no ha cambiado, o lo ha hecho muy poco. Pero a través de los datos del diámetro de la gota (DBD, insertos de la Figura 5.19) se percibe que, durante el primer minuto de estos experimentos, las muestras con 100 ciclos de exposición al hielo, presentan una lenta expansión de la gota sobre la superficie, lo que indica algún tipo de proceso de mojado secundario. Esto puede suponer que la transformación que tiene lugar en la superficie durante los experimentos de adhesión de hielo es de tipo mecánico, y no químico.

Se decide entonces llevar a cabo una nueva exploración topográfica mediante AFM para observar si existe alguna alteración mecánica a menor escala que hubiese podido pasar desapercibida con el rugosímetro (Figura 5.20).

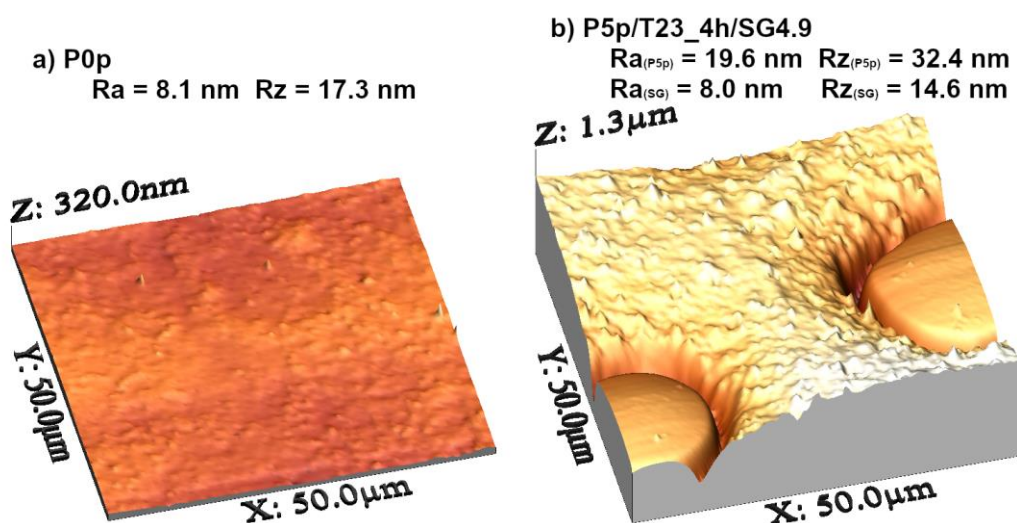


Figura 5.20. Imágenes de AFM de la pintura comercial (a) y del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.9 (b) tras su preparación, antes de someterlas a ningún experimento. Se detallan los valores de rugosidad para cada una de las fases presentes.

Las imágenes de AFM de la figura anterior, muestran ambos recubrimientos en el estado inicial (0 ciclos); la pintura P0 presenta una rugosidad a escala nanométrica, mientras que el recubrimiento modificado presenta dos rugosidades diferentes en función de la fase observada: las gotas de sol-gel también presentan una rugosidad nanométrica en su parte superior, mientras que la pintura P5p que queda al descubierto tiene una rugosidad mucho mayor, a escala micrométrica, que también puede observarse en la Figura 5.21.a. Esta rugosidad posiblemente sea debida a la perturbación provocada durante la aplicación del sol-gel, cuando la pintura aún está en un estado semicurado y presenta ya un aumento notable de la viscosidad, lo que reduce su capacidad para igualarse de nuevo.

Tras 100 ensayos de adhesión de hielo (Figura 5.21), se observa un aumento de la rugosidad tanto en la pintura P5p descubierta, como en la superficie de las gotas de sol-gel, destacando la aparición de unas hendiduras o huecos a lo largo del recubrimiento que hacen que la rugosidad duplique su valor.

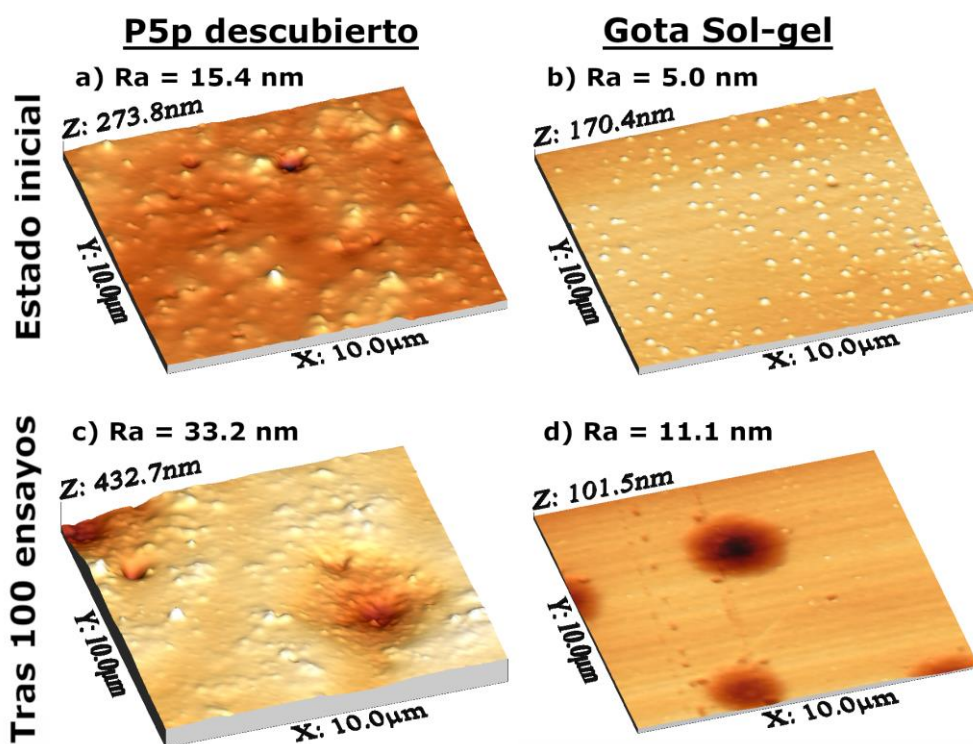


Figura 5.21. Imágenes AFM de la superficie ensayada del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 antes (a y b) y después (c y d) de 100 ensayos de adhesión de hielo.

Estos huecos podrían ser el resultado del deterioro paulatino de la superficie debido a que el hielo, fuertemente adherido en algunos puntos, arranca parte de la superficie de forma sucesiva a medida que se repite el proceso de congelación y cizalla.

Estos nuevos huecos darían lugar a esa nueva rugosidad a rellenar por las gotas de agua en los ensayos de ángulo de contacto y también explicarían el aumento de la adhesión del hielo, pues dado que el hielo es formado en un proceso de congelación a partir agua líquida no tiene problema en ocupar todos estos recovecos, lo que aumentaría la superficie específica de la intercara hielo-sustrato, así como ofrecería una rugosidad donde el hielo puede quedar anclado.

5.6. Experimentos en condiciones realistas

Los ensayos de adhesión de hielo anteriormente detallados se han llevado a cabo en condiciones de laboratorio. Estas condiciones están alejadas de lo que ocurre sobre la superficie de un avión atravesando una nube o en la pala de un aerogenerador durante una ventisca.

En los molinos eólicos, la eliminación del hielo es provocada por la fuerza centrífuga derivada del giro de las palas, mientras que, en los aviones, la fuerza de cizalla la produce el viento en lugar de un vástago mecánico.

Y en lo referente al enfriamiento del agua y a la formación de hielo, en el laboratorio se produce una inversión total de las condiciones respecto de lo que ocurre en la realidad: la superficie de la muestra es enfriada desde la base y ésta, a su vez, enfría el agua lentamente hasta formar el hielo. Mientras que, durante las condiciones atmosféricas engelantes, es el agua *subenfriada* la que, al depositarse sobre la superficie, se congela casi instantáneamente. Esto provoca que el hielo formado en el laboratorio sea del denominado “tipo claro”, mientras que en los sistemas mencionados puede aparecer este y también el conocido como “cencellada” [44].

Por todo lo anterior, se decide realizar un experimento en el túnel de viento engelante (*Icing Wind Tunnel, IWT*) ubicado en las instalaciones del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) (Sección 2.2.12) capaz de simular el movimiento del aire, condiciones meteorológicas como lluvias, nubes de copos de nieve o hielo polvo, etc.

El objetivo del experimento es el de ensayar los recubrimientos preparados en condiciones meteorológicas simuladas y comprobar su capacidad antihielo. En concreto, se trató de comprobar si un perfil aeronáutico con el recubrimiento SG4.8 evitaba o retrasaba la formación, o reducía la cantidad de hielo acumulado sobre el mismo, al compararlo con otro perfil pintado con la pintura comercial en las mismas condiciones meteorológicas engelantes.

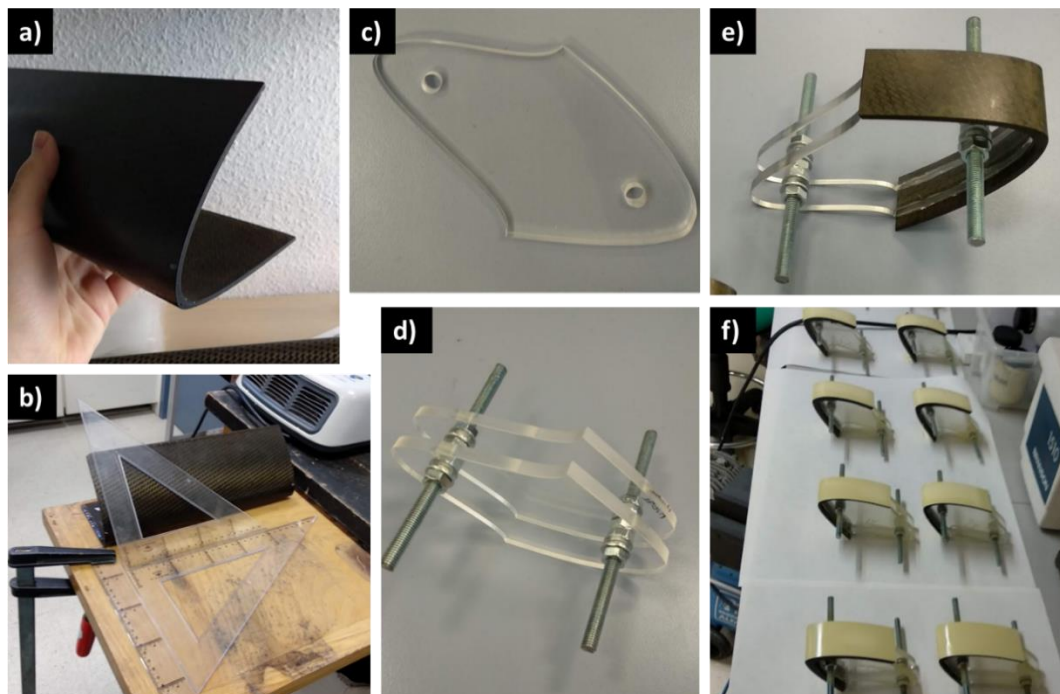


Figura 5.22. Fotografías del proceso de fabricación de las muestras para los ensayos en IWT:

- a) Perfil de un borde de ataque en fibra de carbono donado por FIDAMC.*
- b) Fotografía del proceso de marcado del perfil para su posterior corte.*
- c) y d) Acoplamiento de metacrilato diseñado para introducir las muestras en el IWT*
- e) y f) Muestras para el IWT antes de ser imprimadas y pintadas, respectivamente.*

La preparación de las muestras para este ensayo supuso la preparación de la superficie (imprimado, pintado y aplicado del sol-gel), el diseño de unos soportes adaptados al perfil, fabricado en fibra de carbono y epoxi facilitado por FIDAMC, que permitieron sujetarlos a interior del IWT (Figura 5.22). Una vez preparados los soportes para los perfiles y pintadas las superficies se llevaron al INTA para efectuar los experimentos programados.

Como se mencionaba hace unas líneas, existen diversas condiciones meteorológicas que producen la formación o acumulación de hielo sobre estructuras, así como existen principalmente dos tipos de hielo que aparecen en unas condiciones u otras [44]:

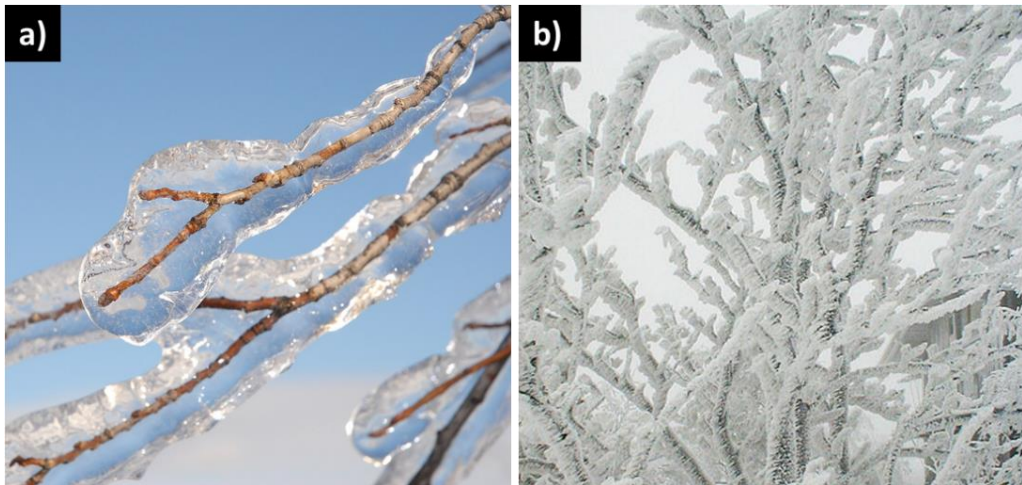


Figura 5.23. Imágenes del hielo claro (a) y cencellada (b).

(a): [Imagen de Nicolas Perrault](#) empleada bajo la licencia [CCO 1.0](#)

(b): [Imagen de Marcin Sochacki](#) empleada bajo la licencia [CC BY-SA 4.0](#)

El hielo claro (*glaze ice*) aparece especialmente cuando la aeronave se encuentra con una masa de gotas super-enfriadas de gran tamaño. Estas gotas inician su congelación instantáneamente al entrar en contacto con la superficie, pero a causa de su tamaño no se congelan completamente, por lo que tienen tiempo de extenderse, aunque sea brevemente, sobre la superficie. Por tanto, temperaturas más próximas a 0°C o nubes con mayores contenidos de agua líquida en suspensión propiciarán la formación de este tipo de hielo, que recibe su nombre del aspecto transparente que presenta, casi como una capa de vidrio, y se caracteriza por su dureza y fuerte adhesión a las superficies (Figura 5.23.a) además de una elevada densidad que puede suponer un aumento en el peso del avión.

Por el contrario, la cencellada (*rime ice*) es hielo que aparece en las condiciones más agresivas, con temperaturas más bajas y menor contenido de agua líquida por unidad de volumen de aire. En estas condiciones las gotas (de menor tamaño) se solidifican nada más impactar en la superficie o incluso antes de alcanzarla, debido a que se encuentran muy subenfriadas. El aspecto de este hielo es de color blanquecino, es

mucho más quebradizo y tiende a formar estructuras en la dirección opuesta al flujo de aire a medida que el hielo se acumula de forma heterogénea (pues no se extiende como el agua líquida) aunque su densidad es mucho menor que la del hielo claro (Figura 5.23.b).

Sin embargo, lo más habitual en los casos reales es la formación de hielo mixto, es decir, un hielo con propiedades de ambos tipos.

Tomando como referencia estudios previos en otros IWT [45], así como las recomendaciones de los técnicos del INTA, se propuso una matriz de ensayos donde se variaron 3 parámetros: la velocidad del aire que llegaba a la muestra dentro de la cámara de ensayos, el contenido de agua líquida (*Liquid Water Content*, LWC) y la temperatura. Se eligieron 2 valores para cada parámetro, es decir, un total de 8 condiciones diferentes que pretendían abarcar un conjunto relativamente amplio de condiciones en las que pudiesen aparecer ambos tipos de hielo (Tabla 5.6).

En concreto, se eligieron condiciones parecidas a las que se pueden encontrar en las etapas de despegue y aterrizaje de una aeronave, pues ahí es cuando es más probable encontrar condiciones engelantes. Los aviones de transporte comercial tienen la denominada *altura de crucero* entre 10.000 y 12.000 metros de altitud; ligeramente por encima de la capa meteorológicamente activa de la atmósfera [46], encontrándose con los eventos meteorológicos, por lo tanto, cuando están en tierra o durante el despegue o aterrizaje. Si bien, hay ocasiones en que los fenómenos meteorológicos ocurren a mayor altitud o aviones que circulan a menor altura, como las naves privadas.

Los ensayos efectuados consistieron en exponer los perfiles aerodinámicos a las condiciones seleccionadas durante 2 minutos, mientras eran grabados con una cámara de vídeo para evaluar cualitativamente la cantidad de hielo formado, así como su tipo. Posteriormente, este hielo se cuantificaba mediante diferencia de pesada antes y después de la acumulación. La Tabla 5.6 incluye la cantidad de hielo acumulado para cada condición de ensayo tanto para la pintura comercial como para el recubrimiento SG4.8.

Tabla 5.6. Parámetros establecidos para cada condición, así como cantidad de hielo acumulado para ambos tipos de muestra.

Temperatura (°C)	LWC (g/m ³)	Velocidad (m/s)	Muestra	Hielo acumulado (g)
-15°C	0.5	40	P0	2,61 ± 0,14
			SG4.8	2,78 ± 0,07
		65	P0	5,02 ± 0,04
			SG4.8	5,38 ± 0,22
	1	40	P0	4,99 ± 0,13
			SG4.8	4,92 ± 0,01
		65	P0	13,14 ± 0,19
			SG4.8	12,94 ± 0,22
-5°C	1	40	P0	3,48 ± 0,04
			SG4.8	3,50 ± 0,40
		65	P0	9,32**
			SG4.8	9,56**
	0.5	40	P0	1,19**
			SG4.8	1,28 ± 0,05
		65	P0	3,64**
			SG4.8	3,39 ± 0,40

***En algunas de las condiciones solo se ha podido tomarse un único dato debido a problemas de funcionamiento del IWT y por ello no se facilita el valor de desviación.*

A partir de estos resultados, muy semejantes entre sí, se puede extraer que, en las condiciones de ensayo utilizadas, la pintura modificada no supone una mejora en la prevención de acumulación de hielo respecto de la pintura comercial. Y de las grabaciones tomadas durante los experimentos se extrae una conclusión similar: la modificación superficial propuesta no altera significativamente la cantidad de hielo acumulada para ninguna de las condiciones ensayadas, ni reduce el tiempo que éste tarda en formarse. Así mismo, el hielo formado presenta el mismo aspecto en ambas superficies, variando únicamente por efecto de las condiciones de cada experimento. Se adjuntan como ejemplo algunos fotogramas extraídos de dichas grabaciones (Figura 5.24).

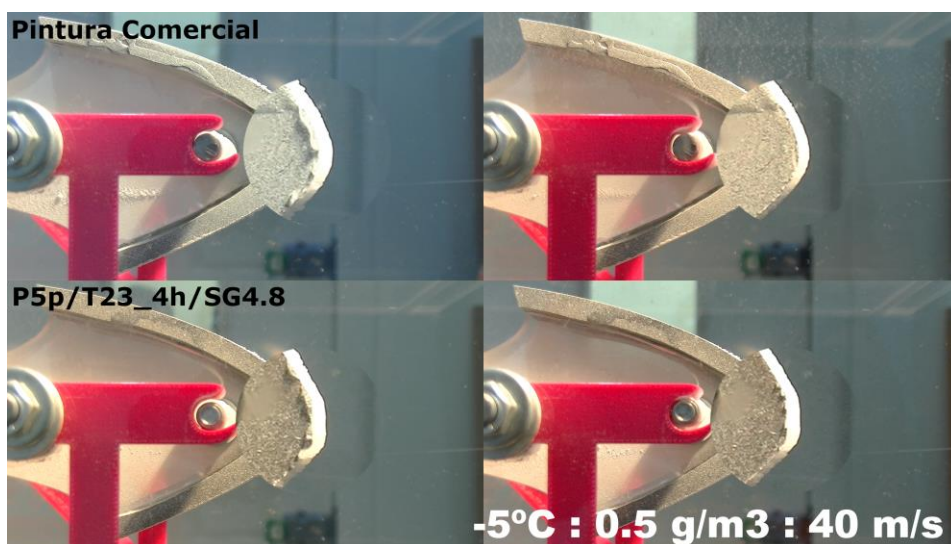


Figura 5.24. Fotogramas de 4 ensayos de acumulación de hielo en el IWT.

Parece, por tanto, que el proceso de formación de hielo en estas condiciones no se ve alterado por la superficie sobre la que se deposita, es decir, corresponde únicamente a una cuestión termodinámica: el agua subenfriada se congela en el momento en el que se encuentra con un punto de nucleación, independientemente de la naturaleza de superficie [47–50], siempre y cuando el flujo de calor sea posible, es decir la superficie esté suficientemente fría.

Sin embargo, el objetivo de este experimento era comprobar si las superficies permiten reducir la cantidad de hielo acumulado, tomando en cuenta que el hielo se adhiere con menor fuerza a la superficie modificada. Por tanto, de los resultados anteriores se puede extraer que, en unas condiciones próximas a un caso realista (en concreto el despegue y aterrizaje de los aviones), la pintura modificada no es mejor que la pintura comercial evitando, retrasando o retirando el hielo. Es necesario aclarar que probablemente se deba a que la fuerza de cizalla ejercida sobre el hielo durante dichas condiciones sea insuficiente para despegarlo incluso de la pintura modificada, especialmente dada la forma aerodinámica que presenta el hielo formado; que viene determinada por el propio perfil de la superficie y que reduce la efectividad del aire de cara a trasladar el hielo formado.

Otra cuestión sería si la fuerza de cizalla no dependiese de la geometría del bloque de hielo, como es el caso de los aerogeneradores, donde es el giro de las palas lo que

produciría una fuerza centrífuga capaz de retirar el hielo. En este caso, la fuerza es mucho mayor que la producida por el desplazamiento del aire al no depender, entre otras cosas, del factor aerodinámico y, por otro lado, sería tangencial a la superficie y no perpendicular a ésta evitando bloqueos de tipo geométrico. Por lo que se piensa que estas superficies podrían ser de interés para otros sectores más allá del aeronáutico.

5.7. Bibliografía

- [1] S.M.M. Ramos, C. Pirat, C. Cottin-Bizonne, Stability of frozen water droplets on highly hydrophobic porous surfaces: Temperature effects, *Appl. Surf. Sci.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.027>.
- [2] C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, A. Amirfazli, Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems, *Cold Reg. Sci. Technol.* 67 (2011) 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.006>.
- [3] R. Karmouch, G.G. Ross, Experimental study on the evolution of contact angles with temperature near the freezing point, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4063–4066. <https://doi.org/10.1021/jp911211m>.
- [4] M. He, J. Wang, H. Li, Y. Song, Super-hydrophobic surfaces to condensed micro-droplets at temperatures below the freezing point retard ice/frost formation, *Soft Matter* 7 (2011) 3993. <https://doi.org/10.1039/c0sm01504k>.
- [5] M. Nosonovsky, V. Hejazi, Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic, *ACS Nano* 6 (2012) 8488–8491. <https://doi.org/10.1021/nn302138r>.
- [6] S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C.M. Megaridis, D. Poulikakos, Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity?, *Langmuir* 27 (2011) 3059–3066. <https://doi.org/10.1021/la104762g>.
- [7] G. Momen, R. Jafari, M. Farzaneh, Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.180>.
- [8] S. Farhadi, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6264–6269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.057>.
- [9] S.A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose, X.W. Du, Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?, *Langmuir* 27 (2011) 25–29. <https://doi.org/10.1021/la104277q>.
- [10] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings, *Cold Reg. Sci. Technol.* 65 (2011) 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.001>.
- [11] A. Lazauskas, A. Guobiene, I. Prosyčėvas, V. Baltrušaitis, V. Grigaliunas, P. Narmontas, J. Baltrusaitis, Water droplet behavior on superhydrophobic SiO₂ nanocomposite films during icing/deicing cycles, *Mater. Charact.* 82 (2013) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.017>.

- [12] M. Zou, S. Beckford, R. Wei, C. Ellis, G. Hatton, M.A. Miller, Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3786–3792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.149>.
- [13] A.J. Meuler, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Exploiting topographical texture to impart icephobicity, *ACS Nano*. 4 (2010) 7048–7052. <https://doi.org/10.1021/nn103214q>.
- [14] Z. He, S. Xiao, H. Gao, J. He, Z. Zhang, Multiscale crack initiator promoted super-low ice adhesion surfaces, *Soft Matter*. 13 (2017) 6562–6568. <https://doi.org/10.1039/c7sm01511a>.
- [15] H. Sojoudi, M. Wang, N.D. Boscher, G.H. McKinley, K.K. Gleason, Durable and scalable icephobic surfaces: Similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces, *Soft Matter*. 12 (2016) 1938–1963. <https://doi.org/10.1039/c5sm02295a>.
- [16] P. Kim, T.-S. Wong, J. Alvarenga, M.J. Kreder, W.E. Adorno-Martinez, J. Aizenberg, Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance, *ACS Nano*. 6 (2012) 6569–6577. <https://doi.org/10.1021/nn302310q>.
- [17] T.-S.S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*. 477 (2011) 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
- [18] J. Chen, R. Dou, D. Cui, Q. Zhang, Y. Zhang, F. Xu, X. Zhou, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 4026–30. <https://doi.org/10.1021/am401004t>.
- [19] A.P. Nowak, A.F. Gross, E. Sherman, J.E. Seebergh, G.R. Dalby, D.H. Berry, Coatings, coating compositions, and methods of delaying ice formation, US9637658B2, 2013. <https://doi.org/10.1021/US9637658B2>.
- [20] D. Gao, SUPERHYDROPHOBIC AND ANTI-ICING COATING AND METHOD FOR MAKING SAME, WO/2012/003004, 2012. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012003004>.
- [21] A.J. Meuler, J.D. Smith, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Relationships between water wettability and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 3100–3110. <https://doi.org/10.1021/am1006035>.
- [22] C. Laforte, A. Beisswenger, Icephobic Material Centrifuge Adhesion Test, *Proc. Int. Work. Atmos. Icing Struct. (IWAIS XI)*. (2005) 1–5. <https://doi.org/10.2514/6.2010-7837>.
- [23] M.G. Ferrick, N.D. Mulherin, R.B. Haehnel, B.A. Coutermarsh, G.D. Durell, T.J. Tantillo, L.A. Curtis, T.L.S. Clair, E.S. Weiser, R.J. Cano, T.M. Smith, E.C. Martinez, Evaluation of ice release coatings at cryogenic temperature for the space shuttle, 52 (2008) 224–243. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.03.002>.
- [24] C. Wang, W. Zhang, A. Siva, D. Tiea, K.J. Wynne, Laboratory test for ice adhesion strength using commercial instrumentation, *Langmuir*. 30 (2014) 540. <https://doi.org/10.1021/la4044254>.

- [25] R. Menini, M. Farzaneh, Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 1941–1946. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.030>.
- [26] K. Golovin, A. Dhyani, M.D. Thouless, A. Tuteja, Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing, *Science* (80-.). 364 (2019) 371–375. <https://doi.org/10.1126/science.aav1266>.
- [27] K. Golovin, S.P.R. Kobaku, D.H. Lee, E.T. DiLoreto, J.M. Mabry, A. Tuteja, Designing durable icephobic surfaces, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501496. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501496>.
- [28] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery?, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.
- [29] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces, *Langmuir.* 25 (2009) 8854–8856. <https://doi.org/10.1021/la901439c>.
- [30] T.M. Tritt, Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2002: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01822-2>.
- [31] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>.
- [32] I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, C.K. Chee, Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol–gel process, *Ceram. Int.* 34 (2008) 2059–2066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.08.014>.
- [33] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of sol-gel thin film formation, *J. Non. Cryst. Solids.* 147–148 (1992) 424–436. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80653-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80653-2).
- [34] R.M. Almeida, T.A. Guiton, C.G. Pantano, Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 121 (1990) 193–197. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90130-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90130-E).
- [35] X. Song, J. Zhai, Y. Wang, L. Jiang, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Self-Assembly and Their Water-Adhesion Properties, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4048–4052. <https://doi.org/10.1021/jp045152l>.
- [36] I.A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>.
- [37] J. Chen, J. Liu, M. He, K. Li, D. Cui, Q. Zhang, X. Zeng, Y. Zhang, J. Wang, Y. Song, Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 111603. <https://doi.org/10.1063/1.4752436>.

- [38] B. Przybyszewski, A. Boczkowska, R. Kozera, J. Mora, P. Garcia, A. Agüero, A. Borrás, Hydrophobic and Icephobic Behaviour of Polyurethane-Based Nanocomposite Coatings, *Coatings*. 9 (2019) 811. <https://doi.org/10.3390/coatings9120811>.
- [39] D.L. Beemer, W. Wang, A.K. Kota, Durable gels with ultra-low adhesion to ice, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 18253–18258. <https://doi.org/10.1039/c6ta07262c>.
- [40] Y. Wang, X. Yao, J. Chen, Z. He, J. Liu, Q. Li, J. Wang, L. Jiang, Organogel as durable anti-icing coatings, *Sci. China Mater.* 58 (2015) 559–565. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0069-7>.
- [41] International Organization for Standardization, ISO 2409:2007 Paints and varnishes — Cross-cut test, (2007).
- [42] ASTM International, ASTM G76-18, Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets, West Conshohocken, PA. (2018). <https://doi.org/10.1520/G0076-18>.
- [43] Z.M. Khoshhesab, Reflectance IR Spectroscopy, in: *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/37180>.
- [44] Federal Aviation Administration (FAA), Chapter 10 - Icing, in: *Advis. Circ. 00-6A - Aviat. Weather Pilot. Flight Oper. Pers.*, 1975: pp. 91–104. https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentid/22268.
- [45] D. De Pauw, A. Dolatabadi, Effect of superhydrophobic coating on the anti-icing and deicing of an airfoil, *J. Aircr.* 54 (2017) 490–499. <https://doi.org/10.2514/1.C033828>.
- [46] A. Martínez Arroyo, El agua en la atmósfera, *Ciencia*. (2007) 36–44.
- [47] F. Tavakoli, S.H. Davis, H.P. Kavehpour, Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates: initiation and mechanism, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2015) 869–875. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9693-0>.
- [48] W. Kong, H. Liu, A theory on the icing evolution of supercooled water near solid substrate, *Int. J. Heat Mass Transf.* 91 (2015) 1217–1236. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.005>.
- [49] M. Schremb, C. Tropea, Solidification of supercooled water in the vicinity of a solid wall, *Phys. Rev. E*. 94 (2016) 052804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.052804>.
- [50] F.X. Tanner, Droplet Freezing and Solidification, in: *Handb. At. Sprays*, Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 327–338. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4_16.

Capítulo VI

Conclusiones y trabajo futuro

A lo largo de este trabajo se han propuesto diversas modificaciones de un producto comercial empleado como recubrimiento en las industrias aeronáutica y eólica. La principal conclusión es, por tanto, haber logrado preparar algunas modificaciones totalmente compatibles con los procesos industriales descritos y capaces de reducir la adhesión del hielo de manera cuantitativa o con comportamiento superhidrofóbico, sin haber empleado para ello ningún reactivo fluorado.

6.1. Determinación de las propiedades del sistema de partida

En la primera parte de este trabajo se he llevado a cabo un estudio exhaustivo del material de partida, la pintura a base de poliuretano, ALEXIT 411-77.

- A partir de los datos de espectroscopía infrarroja y reología, se establece que la pintura tarda 3 horas en completar la reacción cuando el proceso de curado se lleva a cabo a 70°C con un tiempo de gel de 26 min. Y que le toma algo más de un día cuando dicho curado ocurre a temperatura ambiente, siendo el tiempo de gel de 4 horas.
- Para la obtención de datos de calorimetría se ha simulado un proceso isoterma a partir de una serie de ensayos dinámicos. Sorteando así la dificultad que entrañaba que la entalpía de reacción de pintura fuese absorbida por el disolvente al evaporarse (confirmado mediante termogravimetría). Lo que suponía que el sistema, en su conjunto, emitiese cantidades muy por debajo del umbral de detección del equipo. Y que ha tenido como resultado la determinación de dicha entalpía de reacción en 92,3 J/g

6.2. Preparación de superficies hidrofóbicas y superhidrofóbicas

Tras alcanzar un grado de comprensión suficiente del material de partida, se plantea la incorporación de alquilsiloxanos a la matriz polimérica como primera aproximación para la reducción de la afinidad del agua a la superficie. Alquilsiloxanos con grupos alquilo apolares y no fluorados, como por ejemplo el polidmetilsiloxano (PDMS):

- Mediante espectroscopía infrarroja, calorimetría y termogravimetría se ha podido comprobar que el PDMS, cuando termina en grupos hidroxilo, puede reaccionar con el grupo isocianato proveniente del endurecedor de la pintura lo cual asegura su incorporación a la matriz, lo que a su vez acelera la velocidad a la que se consume dicho reactivo y reduce el grado de entrecruzamiento, respecto de la pintura comercial.
- Sin embargo, las imágenes de microscopía óptica mostraron cierta inmiscibilidad del PDMS en la mezcla de precursores, lo que se manifestaba en una separación de fases en el recubrimiento final. Acentuándose cuanto mayor era la cantidad de PDMS presente. Llegando incluso a exudar el exceso.

- La incorporación del PDMS supuso un aumento en los valores del ángulo de contacto (WCA) así como en los valores del ángulo de retroceso (RCA), ambos relacionados con la adhesión del agua y el hielo a las superficies.
- Aunque también se detectó una inversión en la tendencia esperable del comportamiento registrado para los valores de ángulo de contacto: Al aumentar la cantidad de PDMS los valores de WCA y RCA disminuían. Siendo este comportamiento debido, probablemente, a la separación de fases ya comentada. Al acentuarse dicha separación, suponía, en último término, que las gotas de agua pudiesen encontrar mayores áreas sin grupos apolares.

Otra de las estrategias propuestas ha sido la incorporación de micro o nanopartículas en el seno de la matriz polimérica, como forma de ganar rugosidad, necesaria para alcanzar el comportamiento superhidrofóbico. Pero ambas cargas terminaban por quedar aglomeradas y ocultas bajo el polímero, resultando en valores de rugosidad muy bajos y sin modificaciones a la química superficial.

Por ello se cambió el procedimiento de aplicación, para ubicar estas partículas directamente sobre la superficie, lo que ha sido otro de los hitos de este trabajo.

- A través de la dispersión de nanopartículas funcionalizadas con hexametildisilazano en un solvente compatible y altamente volátil, como el tetrahidrofurano, ha sido posible el desarrollo de un procedimiento de aplicación de las partículas sobre la superficie manteniendo el proceso de *spray coating* como método de aplicación.
- Uno de los parámetros clave durante la aplicación de dichas partículas es el grado de curado de la pintura que las recibe. Encontrando a partir de las imágenes de microscopía electrónica (SEM) y de fuerza atómica (AFM) que, a partir del tiempo de gel para cada temperatura, las partículas no se sumergen en la pintura al impactar contra su superficie, sino que quedan expuestas en la superficie.
- Al ser ubicadas de este modo, asegurando su exposición en la superficie del recubrimiento, se logró preparar recubrimientos con carácter superhidrofóbico, que presentaban WCA superiores a 140° y donde las gotas de agua deslizaban sin fricción.

6.3. Preparación de superficies hielofóbicas

Para cuantificar el carácter hielópho de los recubrimientos preparados fue necesaria la puesta a punto de un método de evaluación de esta propiedad.

- Por tanto, se ha diseñado un útil capaz de enfriar la superficie de los recubrimientos hasta temperaturas próximas a -15°C . Con él ha sido posible efectuar medidas en una máquina de ensayos universal, determinando así la tensión de cizalla necesaria para desplazar un bloque de hielo sobre la superficie de los distintos recubrimientos.

Sin embargo, y como se expuso en la introducción, las superficies superhidrofóbicas no son las candidatas idóneas para la obtención de las capacidades antihielo o hielofóbica. Se busca entonces otro método de preparación de recubrimientos con el que obtener una superficie con las propiedades requeridas.

- El método Sol-gel ha permitido la preparación de estos recubrimientos, manteniendo la aplicación mediante spray, a partir del uso de alquilsilanos y alquilsiloxanos, como el PDMS y el TEOS. En concreto la formulación que ha mostrado mejores resultados ha sido la denominada SG4.8, que contenía una relación molar 1:1 de TEOS y GLYMO, y una cantidad 25 veces mayor (en moles) tanto de agua como de Etanol.
- Además, para alcanzar la hielofobicidad se ha demostrado necesario que la fase resultante de la densificación del sol-gel no puede presentarse como una capa uniforme, sino que debe hacerlo de manera discontinua. Al hacerse de esta forma, las gotas solidificadas inducen una rugosidad en la escala micrométrica que propiciará la formación de grietas en la interfase hielo-substrato facilitando su eliminación.
- Asimismo, para garantizar la buena adhesión de las “gotas” a la pintura estas se aplicaron cuando aún no está totalmente curada la pintura, tal y como se había hecho con las nanopartículas en el caso de las superficies superhidrofóbicas. De este modo, el sol-gel penetraba parcialmente en la pintura integrándose mucho mejor con esta.

- Para reducir la adhesión del hielo, tanto la fase sol-gel como la pintura subyacente (que se encuentra parcialmente descubierta) necesitan contener grupos apolares en su superficie que reduzcan la afinidad del sustrato por las moléculas de agua, de ahí que ambas fases contengan alquilsiloxanos como el PDMS o el GLYMO. El recubrimiento SG4.8 mostró una fuerza de adhesión de tan solo 20 kPa, lo que representa una reducción del 96% respecto de la pintura comercial.
- Finalmente se llevó a cabo un estudio del deterioro de la capacidad hielofóbica a medida que se sucedían los experimentos de hielo-deshielo de manera repetida, encontrando que, en efecto, esta se malogra. Siendo la causa principal la erosión que produce el hielo sobre la superficie en la escala nanométrica, lo que aumenta considerablemente la superficie de contacto entre el hielo y el recubrimiento.

6.4. Caracterización del desempeño frente a condiciones adversas

Como última etapa de este trabajo, se sometieron a los recubrimientos más interesantes a diversos experimentos de validación propios de la industria aeronáutica en las condiciones descritas en varios estándares internacionales, con la intención de saber si estos serían susceptibles de ser implementados en aplicaciones reales.

- En lo referente a la integridad del propio recubrimiento y su adherencia al sustrato, los recubrimientos preparados presentaron una adherencia tan buena como la de la pintura comercial, mientras que los datos de erosión se mostraron algo inferiores, al degradarse con más facilidad aquellas pinturas modificadas.
- También se llevó a cabo, en un túnel de viento capaz de simular condiciones meteorológicas (IWT), un estudio del desempeño de las capacidades del recubrimiento SG4.8 en condiciones más realistas. Encontrando que no presentaba ninguna mejora respecto de la pintura comercial. Si bien cabe señalar que, dadas las condiciones de ensayo, se evaluó principalmente la capacidad anti-hielo del recubrimiento, no así la hielofobicidad.

6.5. Trabajo futuro.

Continuando con lo expuesto en el epígrafe anterior, una de las posibles tareas debería ser la evaluación de la capacidad hielofóbica en condiciones realistas. Es decir, comprobar si el hielo formado en estas condiciones realistas (a partir de agua subenfriada, no enfriando la pieza y con aire en movimiento) se desprende más fácilmente de las diferentes superficies, aplicando algún tipo de fuerza externa y no solo mediante el empuje del aire, que, por otro lado, se encuentra fuertemente influido por la geometría de la pieza y su aerodinámica.

Esto serviría para validar si los ensayos realizados a “escala laboratorio” son realmente una forma eficaz de determinar la idoneidad de los recubrimientos desarrollados. Y, como primera aproximación, sería muy conveniente realizar estos experimentos afectando lo mínimamente posible el hielo formado. Arrancándolo, por ejemplo, mediante sistemas de fuerza centrífuga, lo que eliminaría la contribución de los diferentes factores geométricos.

Este modo de proceder, sin duda nos alejaría de las condiciones propias de los sistemas aeronáuticos, pero sería de aplicación, por ejemplo, en la industria eólica.

Volviendo a la preparación de recubrimientos, es innegable, que es necesario un trabajo de mejora de los mismos, en especial en lo que refiere a su durabilidad mecánica. Dado que esta afecta tanto a su resistencia a la erosión, como al desgaste frente a los ciclos de hielo/deshielo.

Una ruta a seguir para este fin, podría ser el empleo de otros alquilsiloxanos con grupos apolares y reactivos diferentes, donde los últimos podrían mejorar la reticulación de la red, haciéndola más resistente, mientras que los primeros contribuirían a reducir aún más la adhesión del hielo. Permitiendo que esta propiedad se conservase por debajo del límite hielofóbico (< 150 kPa) durante más tiempo, así como facilitando la eliminación del hielo incluso en condiciones más adversas, como aquellas mostradas en los experimentos del IWT donde la geometría es un factor muy limitante.

Anexos

Anexo I: Índice de Figuras

Capítulo I. Introducción.

Figura 1.1. Esquema del funcionamiento de las zapatas neumáticas o antihielo (De-icer boots).....	3
Figura 1.2. Esquema de los componentes y funcionamiento del sistema de sangrado de aire caliente de un aeroplano PBY-5A Catalina.	4
Figura 1.3. Evolución del número de publicaciones entre 2002 y 2020 para el tema "anti ice coatings". Búsqueda realizada en la 'Web of Knowledge' el 1 de marzo de 2020.	5
Figura 1.4. Diagrama de una gota depositada sobre una superficie sólida horizontal. γ_{SG} , γ_{LG} y γ_{SL} representan las energías de las intercaras presentes en el sistema.	6
Figura 1.5. Representación de los distintos modelos de mojado: a) modelo de Young, b) modelo de Wenzel, c) modelo de Cassie-Baxter.	8
Figura 1.6. Gota de oxígeno líquido levitando sobre una superficie a temperatura ambiente mostrando el efecto Leidenfrost.	8
Figura 1.7. Micrografías electrónicas de la superficie de las hojas de varias plantas: (a) Nelumbo nucifera (Flor de Loto); (b) Euphorbia myrsinites; (c) Brassica oleracea; (d) Yucca filamentosa.	9
Figura 1.8. Diagrama de una gota de agua deslizándose por una superficie inclinada.	11
Figura 1.9. Representación de algunos de los FAS más empleados en la literatura.	12
Figura 1.10. Representación de la evolución de la nano-rugosidad de una superficie tras subsecuentes procesos de formación y retirada del hielo.	14
Figura 1.11. Esquema de una superficie hielofóbica tipo SLIPS.....	15

Capítulo II. Métodos experimentales.

Figura 2.1. Pieza de CFRP lijada, antes de aplicar la imprimación.	29
Figura 2.2. Pistola de aire comprimido SAGOLA 474 para aplicación de recubrimientos.	30
Figura 2.3. Termobalanza Q500 de TA Instruments	35
Figura 2.4. Izquierda: Calorímetro diferencial de barrido Q2000 de TA Instruments. Derecha: Detalle del calorímetro del horno con 2 cápsulas, referencia (Izda) y muestra (Dcha).	36
Figura 2.5. (Izda) Reómetro ARG2 de TA Instruments. (Dcha) Detalle de los platos del reómetro durante un experimento.	38
Figura 2.6. Diagrama del accesorio de reflexión total atenuada (ATR).	40
Figura 2.7. Espectrógrafo infrarrojo Nicolet iN10 (centro) y bancada Nicolet iZ10 (derecha).	41
Figura 2.1. Goniómetro de ángulo de contacto DSA4 de Krüss.	42
Figura 2.9. Gotas de agua depositadas sobre dos superficies. P2p a la izquierda y P0/T70_35m/R2% a la derecha.	43
Figura 2.10. Rugosímetro MahrSurf PS10	44
Figura 2.11. Representación del valor de R_a para un perfil de rugosidad.	45
Figura 2.2. Representación del cálculo de R_z a partir de los valores de las alturas máximas de 5 subsecciones de un perfil de rugosidad.	45
Figura 2.13. Microscopio electrónico de barrido JSM 6335F de JEOL	47
Figura 2.3. Fotografía del microscopio de fuerza atómica “Cervantes” utilizado en este trabajo.	49
Figura 2.4. a) Microscopio óptico Olympus BX60M. b) Microscopio óptico Nikon Eclipse LV150.	50
Figura 2.5. Izquierda: Juego de herramientas para la ejecución del ensayo de corte enrejado según la norma ISO 2409. Arriba: Detalle de la cuchilla. Abajo: Detalle del patrón de cortes sobre una probeta.	51

Figura 2.6. Arriba: Detalle del dispositivo para la medida de la adhesión del hielo a una superficie. Se observan los moldes para la preparación de los bloques de hielo. Abajo: Configuración de la máquina para la realización de los experimentos de cortadura.53

Figura 2.7. Detalle de la sección del túnel de viento donde se ubican las muestras para su ensayo.54

Figura 2.8. Equipo de arenado mediante aire a presión.55

Capítulo III. Caracterización de la pintura comercial y sus precursores.

Figura 3.1. Espectro IR del solvente. 61

Figura 3.2. Espectro IR del endurecedor. Las asignaciones de cada señal se correlacionan mediante código de colores con la Figura 3.3.62

Figura 3.3. Esquemas moleculares del Hexametilendiisocianato (HDI) [arriba] y del isocianurato derivado del HDI [abajo].63

Figura 3.4. Reacciones habituales del grupo isocianato. Imagen extraída de [5]. Avanzar un círculo hacia fuera supone reaccionar con un grupo isocianato.63

Figura 3.5. Espectro IR del componente base de la pintura ALEXIT 411-77.64

Figura 3.6. Espectros IR de la mezcla de los componentes a medida que avanza la reacción a 70°C.65

Figura 3.7. Evolución de las bandas de IR asociadas a grupos funcionales que intervienen en la reacción.66

Figura 3.8. Termogramas de TGA de muestras de pintura fresca durante el proceso de curado a diferentes temperaturas: a) 100°C, b) 70°C y c) Temperatura ambiente.67

Figura 3.9. Termograma del componente base durante un experimento de TGA a 100°C.68

Figura 3.10. Termograma de TGA durante una rampa de temperatura hasta 600°C de una muestra de pintura curada a temperatura ambiente (en azul) y la derivada de la masa respecto de la temperatura (en negro).69

Figura 3.11. Esquematización de una deformación a cortadura o cizalla de un material.

.....	70
Figura 3.12. Esquematización del experimento de reología oscilatorio junto con la correlación entre la deformación aplicada y el esfuerzo generado por la muestra. ...	72
Figura 3.13. Evolución de $\tan(\delta)$ para muestras de pintura curadas a 70°C sometidas a deformaciones oscilatorias con frecuencias diferentes.....	74
Figura 3.14. Termograma de un ensayo de DSC de la pintura fresca 5 minutos después de su preparación.	76
Figura 3.15. Termogramas de muestras de pintura en diferentes momentos del proceso de curado a temperatura ambiente. Cada gráfica se ha desplazado en el eje vertical para facilitar la visualización.	77
Figura 3.16. Ajuste de la entalpía de reacción en cada momento cuando la reacción tiene lugar a temperatura ambiente (Izquierda) y a 70°C (Derecha).	78
Figura 3.17. Termogramas de gravimetría (azul) y calorimetría (verde) de muestras de endurecedor.	79
Figura 3.18. Termogramas de ensayos de calorimetría sucesivos sobre una muestra de componente base.	80
Figura 3.19. Evolución del grado de curado de la pintura para dos temperaturas distintas.	81

Capítulo IV. Superficies superhidrofóbicas.

Figura 4.1. Diagrama del proceso de evaporación de una gota.	87
Figura 4.2. Izda: Imagen de una gota de agua tras ser depositada sobre una superficie de pintura. Dcha: Variación del ángulo de contacto (negro) y del diámetro de la base (rojo) durante la evaporación de dicha gota de agua.....	87
Figura 4.3. Representación del ácido silícico y algunos de sus derivados por sustitución de los grupos hidroxilo por grupos alquilo, alquilóxido o alquilamonio.	89
Figura 4.4. Evolución de la masa de dos muestras de pintura modificadas con 5% y 10% de PDMS a lo largo del proceso de curado a temperatura ambiente.	90

- Figura 4.5. Evolución y ajuste de la entalpía de curado a lo largo de la reacción de polimerización de una mezcla de pintura modificada con un 5% de PDMS a temperatura ambiente..... 91
- Figura 4.6. Espectros FTIR del PDMS, la pintura curada a temperatura ambiente y pintura con PDMS curada a temperatura ambiente.92
- Figura 4.7. Imágenes de microscopía óptica de a) la pintura normal, b) la pintura con 2% de PDMS, c) la pintura con 5% de PDMS, d) la pintura con 10% de PDMS.93
- Figura 4.8. Variación del WCA de una gota de agua depositada sobre superficies de pintura con cantidades crecientes de PDMS a medida que ésta se evapora.94
- Figura 4.9. Fotografías de microscopía electrónica de barrido a distintos aumentos de una muestra de pintura que contiene un 1% de partículas de sílice de 200µm de diámetro.....96
- Figura 4.10. Variación del WCA durante la evaporación de gotas de agua sobre una superficie de pintura (línea negra) y otra en la que se han añadido partículas de Microsil 200 (línea azul).96
- Figura 4.11. Fotografías de SEM de varias muestras de pintura con nanopartículas de Aerosil R812 (0,1 % en peso) aplicadas a diferentes tiempos de curado a 70 °C: a) 20 min; b) 25 min; c) 35 min; y d) 45 min.98
- Figura 4.12. Imágenes de AFM de varias muestras de pintura con nanopartículas de Aerosil R812 (0,1 % en peso) en la superficie, preparadas variando el tiempo de tratamiento térmico previo a la aplicación de las partículas: a) referencia; b) curado a 70°C y aplicación después de 15min; c) 70°C y 20min; y d) 70°C y 30 min.99
- Figura 4.13. Fotografía de una gota depositada sobre una superficie superhidrofóbica donde se muestran el ajuste de la forma de la gota a un perfil esférico, otro elipsoidal, así como la forma real de la gota. 102

Figura 4.14. Variación del ángulo de contacto (WCA) y del diámetro de la base (DBD) de una gota de agua depositada sobre diversos recubrimientos durante el proceso de evaporación a temperatura ambiente. Recubrimientos de pintura con nanopartículas R812 aplicadas a diferentes tiempos de curado a 70°C a partir de una dispersión de diferentes concentraciones de nanopartículas en THF: A) 0.05 %, B) 0.1%, C) 0.5% y D) 2%.104

Figura 4.15. Fotogramas de un vídeo que muestra la incapacidad para depositar una gota sobre una superficie de P/T70_30m/R0,5.105

Capítulo V. Recubrimientos Hielofóbicos.

Figura 5.1. Fotografías del útil diseñado para la medida de la adhesión del hielo. A la izquierda, la primera versión con 2 muestras. A la derecha, la segunda versión, con las celdas Peltier al descubierto.112

Figura 5.2. Boceto en Alzado-planta-perfil y representación tridimensional del útil para los experimentos de adhesión de hielo.113

Figura 5.3. Dispositivo para la medida de la adhesión de hielo: a) Vista general del montaje durante un experimento; b) Detalle del transductor de fuerza actuando sobre una de las cubetas.114

Figura 5.4. Ejemplo de ensayos de adhesión del hielo de dos superficies: la pintura comercial y uno de los recubrimientos preparados durante este trabajo.114

Figura 5.5. Proceso de hidrólisis y reticulación que ocurre durante el proceso sol-gel del tetraetilortosilicato (TEOS) para formar sílice.....117

Figura 5.6. Esquema del procedimiento sol-gel empleado para la preparación de algunos de los recubrimientos de este trabajo.117

Figura 5.7. Micrografías de M.O. de muestras de sol-gel aplicado a diferentes tiempos de curado de la pintura subyacente. a) P10p/T23_24h/SG4.6 b) P10p/T23_4h/SG4.9119

Figura 5.8. Perfiles de rugosidad de una muestra de pintura comercial (arriba), una superficie P2p/T(23)_(4h)/SG4.8 (medio) y una superficie de P5p/T(23)_(24h)/SG4.9 (abajo). Nótese que la escala vertical en cada gráfico es muy diferente.....120

- Figura 5.9. Ensayos mecánicos de adhesión de hielo para 3 recubrimientos diferentes: Pintura normal, Pintura con protuberancias de sol-gel y Pintura modificada con PDMS y con protuberancias de otro sol-gel. Cada grupo de ensayos se ha desplazado a lo largo del eje X para facilitar la visualización de los datos. 121
- Figura 5.10. Fotografías de varias probetas de (de izq. a dcha.) P0, P5p, P0/T23_24h/SG4.8 y P10p/T23_4h/SG4.8 tras el ensayo de corte enrejado según la norma ISO 2409:2003. Se muestra en detalle una micrografía de M.O. del borde de los cortes de la última muestra. 124
- Figura 5.11. Pérdida de masa de varias superficies después del ensayo de erosión en función del tiempo de exposición. 125
- Figura 5.12. Micrografías de M.O. de las superficies de las muestras P0 y P10p/T23_4h/SG4.7: sin erosionar (a y d), erosionadas durante 10 s (b y e) y erosionadas durante 30 s (c y f) respectivamente. La barra de escala representa 1 mm en todos los casos. 126
- Figura 5.13. Micrografías de M.O. de la superficie del recubrimiento P10p/T(23)_(24h)/SG4.8 erosionado durante 20 segundos, donde a) muestra una zona de la probeta no dañada y en las siguientes fotografías (b, c, d y e) se muestran zonas cada vez más próximas al centro de la zona erosionada. La barra de escala representa 1 mm en todos los casos.127
- Figura 5.14. Curvas de adhesión del hielo del recubrimiento recién preparado, erosionado y tras la reaplicación de la capa sol-gel (reparado de la superficie).127
- Figura 5.15. Micrografías de la superficie del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 tras erosionarla: a) 10 segundos y b) 30 segundos y luego haber procedido a reaplicar una nueva capa del mismo sol-gel. 129
- Figura 5.16. Valores de adhesión del hielo para los recubrimientos P0 y P5p/T23_4h/SG4.8 a medida que se someten al mismo experimento repetidamente. Valor bibliográfico para la pintura comercial obtenido de [27]. 130
- Figura 5.17. Micrografías del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 antes (a) y después (b) de los 100 ciclos de adhesión de hielo. 131

Figura 5.18. Evolución de la rugosidad durante los ciclos de adhesión de hielo para la muestra P5p/T23_4h/SG4.8.....	131
Figura 5.19. Experimentos de WCA sobre una muestra de P0 y otra de P5p/T23_4h/SG4.8, antes y después de 100 ensayos de adhesión de hielo.....	132
Figura 5.20. Imágenes de AFM de la pintura comercial (a) y del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.9 (b) tras su preparación, antes de someterlas a ningún experimento. Se detallan los valores de rugosidad para cada una de las fases presentes.....	133
Figura 5.21. Imágenes AFM de la superficie ensayada del recubrimiento P5p/T23_4h/SG4.8 antes (a y b) y después (c y d) de 100 ensayos de adhesión de hielo.	134
Figura 5.22. Fotografías del proceso de fabricación de las muestras para los ensayos en IWT: a) Perfil de un borde de ataque en fibra de carbono donado por FIDAMC. b) Fotografía del proceso de marcado del perfil para su posterior corte. c) y d) Acoplamiento de metacrilato diseñado para introducir las muestras en el IWT e) y f) Muestras para el IWT antes de ser imprimadas y pintadas, respectivamente.	136
Figura 5.23. Imágenes del hielo claro (a) y cencellada (b).	137
Figura 5.24. Fotogramas de 4 ensayos de acumulación de hielo en el IWT.	140

Anexo II: Listado de publicaciones y contribuciones a congresos.

Publicaciones científicas

- *Hybrid Sol-gel thin films with alumina nanoparticles with hydrophobic properties.* F. Carreño, O. Rodríguez de la Fuente and N. Carmona; [Proceeding of the 17th European Conference on Composite Materials \(2016\) 2.09-02.](#)
- *Synthesis and characterization of superhydrophobic surfaces prepared from silica and alumina nanoparticles on a polyurethane polymer matrix.* F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente and N. Carmona; [Progress in Organic Coatings, 135 \(2019\), 205–212.](#)
- *Design and development of icephobic coatings based on sol-gel/modified polyurethane paints.* F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente and N. Carmona; [Materials Today Communications, 25 \(2020\), 101616.](#)

Patentes

- *Obtención de una superficie hielófoba empleando el método sol-gel sin fluoruros sobre pinturas comerciales de poliuretano;* F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente and N. Carmona. [ES2734583A1.](#)

Trabajos presentados en conferencias nacionales e internacionales

- (Oral) F. Carreño, N. Carmona, O. Rodríguez de la Fuente; “*Recubrimientos anti-hielo para condiciones ambientales severas.*” IV Jornadas Jóvenes Investigadores – ICV-CSIC. Madrid, España, 9 de julio de 2015.
- (Oral & Poster) F. Carreño; “*Multifunctional Anti-ice Coatings for structures operating in severe ambient conditions.*” 17th European Conference on Composite Materials. Munich, Alemania, del 26 al 30 de junio de 2016.
- (Oral & Poster) F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona; “*Recubrimientos anti-hielo para componentes que operan en condiciones ambientales severas.*”; I Workshop del hielo. Pamplona, España, 26 de junio de 2018.
- (Poster) F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona; “*Multifunctional anti-ice coatings for components operating in severe ambient conditions.*” AIRBUS Ph.Day 2018. Hamburgo, Alemania, 11 de septiembre de 2018.
- (Oral) N.Carmona, F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo,y O. Rodríguez de la Fuente; “*Anti-ice coatings for components operating in severe ambient conditions*”; 3rd European Symposium on Surface Science. Niza, Francia, del 17 al 19 de octubre de 2018.
- (Oral) M.R. Gude, F. Carreño, S. Calvo, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona; “*Coatings for protection of industrial components against ice formation*”; IntAIRCOAT Conference, Hamburgo, Alemania, del 13 al 15 de mayo de 2019.